



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

WIDENER LIBRARY



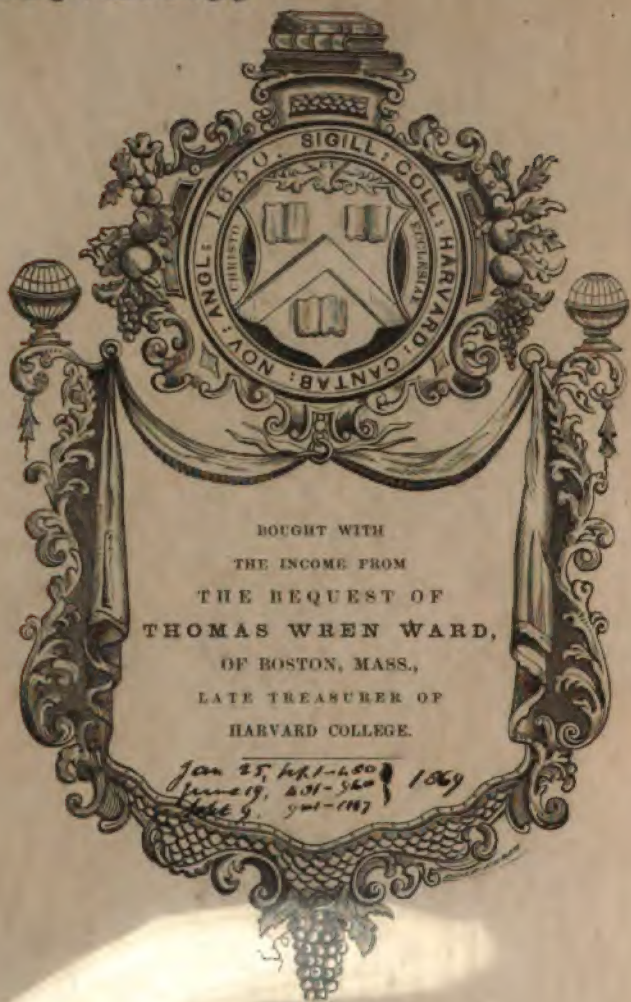
HX 66DL A



33 1/2 15

Sci 1285.60

32 Dec. 1869



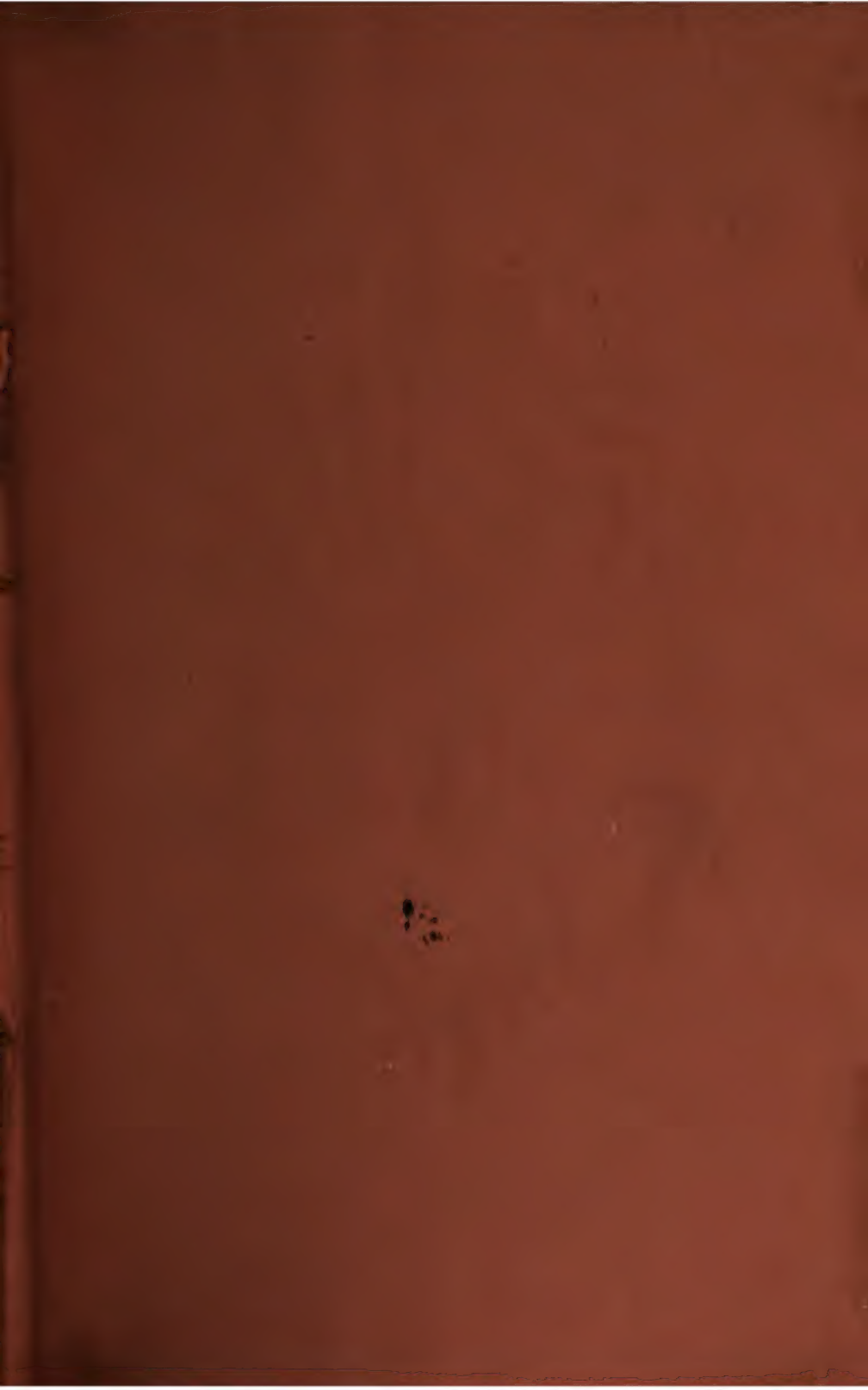
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
THOMAS WHEN WARD,
OF BOSTON, MASS.,
LATE TREASURER OF
HARVARD COLLEGE.

Jan 25, 1871-1880
June 19, 1881-1882
Feb 9, 1883-1887

1869

4

SCIENCE CENTER LIBRARY









Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer
Wissenschaften.

~~~~~  
**Für 1867.**

---

**Glessen.**

J. Ricker'sche Buchhandlung.

**1869.**

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

## Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, K. Zöppritz

herausgegeben von

**Heinrich Will.**



**Für 1867.**



**Gießen.**

**J. Ricker'sche Buchhandlung.**

**1869.**



# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

**Chemie,**

**Physik, Mineralogie und Geologie.**

---

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer  
Wissenschaften.

~~~~~  
Für 1867.

Glessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1868.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Prof. Engelbach, außer der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über unorganische Chemie, über einzelne Theile der organischen und analytischen Chemie, über technische Chemie und Krystallographie;

Dr. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie mit Einschluss der Electrocapillarwirkungen;

Prof. Zöppritz die Abschnitte über optisch-chemische Untersuchungen, Magnetismus und theilweise über Electrochemie;

Prof. Will, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.

~~136.30~~

Sci 1285.60

Hand Found

1869 Jan 7 25 PA 1-400
June 14 PA 401-960
Sep 9 PA 961-1117

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Prof. Engelbach, außer der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über unorganische Chemie, über einzelne Theile der organischen und analytischen Chemie, über technische Chemie und Krystallographie ;

Dr. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie mit Einschluss der Electrocapillarwirkungen ;

Prof. Zöppritz die Abschnitte über optisch-chemische Untersuchungen, Magnetismus und theilweise über Electrochemie ;

Prof. Will, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.

~~136.30~~

Sci 1285.60

Hand Found

1869 Jan 25 pr 1-400
June 19 pr 401-960
Sept 9 pr 961-1117

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Prof. Engelbach, außer der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über unorganische Chemie, über einzelne Theile der organischen und analytischen Chemie, über technische Chemie und Krystallographie;

Dr. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie mit Einschluss der Electrocapillarwirkungen;

Prof. Zöppritz die Abschnitte über optisch-chemische Untersuchungen, Magnetismus und theilweise über Electrochemie;

Prof. Will, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde	1
Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung	3
Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien	5
Molecularkraft	11
Moleculartheorie	11
Molecularbewegung bei Flüssigkeiten	11
Molecularbewegung von Flüssigkeiten und Sedimentärscheinungen	13
Sedimentär- und Capillaritätserscheinungen	13
Capillarität	14
Adhäsion von Flüssigkeiten an einander	14
Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen	15
Chemische Proportionen und Atomgewichte	15
Atommechanik	20
Affinität	23
Affinität und Bewegungsumstände der Atome	26
Geschwindigkeit der Atombewegung	26
Atomicität	27
Allotropie	28
Molecularformeln	29
Neue chemische Theorie	29
Bestimmung des spec. Gew. fester und flüssiger Körper	30
Bestimmung des spec. Gew. von Dämpfen	31
Bestimmung des spec. Gew. von Dämpfen und Gasen	33
Specifisches Volum	36
Relatives Volum	37
Molecularvolum	37

Bestimmung hoher Siedetemperaturen	38
Flammentemperatur und stufenweise Verbrennung	39
Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung	43
Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung	45
Ausdehnungscoefficient von Gasen	54
Specifische Wärme	55
Specifische Wärme von Flüssigkeiten	55
Specifische Wärme der Schwefelsäurehydrate	58
Specifische Wärme der Gase	58
Erscheinungen beim Schmelzen und Festwerden fester Substanzen	63
Sieden	63
Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung	63
Diathermansie des Wasserdampfs	69
Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten	69
Einfluß der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen	73
Dissociation	79
Dissociation von kohlen. Kalk	85
Dissociation von Salzen unter dem Einfluß eines Luftstromes	86
Absorption von Dämpfen durch Kohle	87
Absorption von Gasen durch Kohle	88
Absorption von Gasen durch Metalle	89
Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten	90
Uebersättigte Lösungen von Gasen	91
Theorie der Lösungen	92
Aggregatzustände	92
Lösung von Gasen	93
Lösung von Flüssigkeiten	94
Wärme- und Siedepunktverhältnisse von Lösungen	95
Diffusion von Lösungen	96
Optisch-chemische Untersuchungen	96
Refraction	96
Polarisation	101
Fluorescenz, Calorescenz	103
Spectralanalyse	105
Chemische Wirkungen des Lichtes	108
Electrochemische Untersuchungen	111
Electrocapillarwirkungen	111
Electrolytisches Gesetz	115
Zersetzung durch den electrischen Strom	117
Leitungswiderstand	118
Hydroelectrische Ketten	118
Magnetismus	119

Unorganische Chemie.

Allgemeines	121
Isomerie	121
Constitution der Säuren; Nomenclatur	121
Vorlesungsversuche	124
Sauerstoff	124
Lichtentwicklung bei langsamer Verbrennung	126
Verbrennung; Flamme	126
Ozon; Antozon	129
Ozonide	133
Wasserstoff	134
Wasser	134
Kohlenstoff	135
Kohlensäure	135
Kohlens. Salze	135
Bor	137
Bors. Salze	137
Phosphor	138
Phosphorige Säure	139
Phosphorigs. Salze	141
Phosphorsäure	145
Pyrophosphorsäure	146
Phosphoroxychlorid	148
Schwefel	149
Schweflige Säure	150
Schwefelsäure : Verhalten schwefels. Salze beim Glühen	151
Uebersättigte Lösungen isomorpher schwefels. Salze	152
Schwefelwasserstoff	154
Kohlenoxysulfid	155
Kohlensesquisulfid	157
Schwefelkohlenstoffhydrat	158
Chlor : Unterchlorigs. Salze	158
Einwirkung des Chlorschwefels auf Metalle	158
Jod	159
Jodsäure	162
Ueberjodsäure	162
Jodwasserstoff	170
Brom : Bromwasserstoff	175
Brommetalle	175
Fluor	175
Stickstoff : Stickoxydul	176
Stickoxyd	177
Untersalpetersäure	177
Atmosphärische Luft; Ozongehalt derselben	179

Kohlensäuregehalt derselben	183
Gehalt an salpetrig. Ammoniak u. s. w.	184
Ammoniak	185
Metalle	186
Rubidium : Kieselfluorrubidium	186
Kalium und Natrium : Kalihydrat	186
Salpetrig. Kali	187
Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums	187
Löslichkeit von Kali- und Natronsalzen in Glycerin	191
Calcium : kohlens. Kalk	191
Schwefels. Kalk	192
Chlorkalk	192
Magnesium : Verbindungen desselben	194
Magnesiumlegirungen	196
Cerium	197
Aluminium : schwefels. Thonerdesalze	199
Silicium : Siliciumchloroform	199
Siliciumoxyd, sogenanntes	201
Siliciumwasserstoff	201
Kieselsäure	202
Titan : Titansäure	203
Verbindungen des Titanchlorids	205
Titanjodid	207
Tantal, Niob, Ilmenium : Tantsäure	207
Tantalchlorid	208
Constitution der Tantal- und Niobverbindungen	209
Ilmensäuren, Niobsäure	209
Gemenge von Niobsäure und Titansäure	210
Nioboxide	214
Nioboxchlorid	215
Wolfram : Wolframsäure	215
Wolframsäure- und Wolframoxyd-Verbindungen	224
Molybdän : Molybdänsäure	225
Molybdäns. Salze	227
Molybdänoxyfluorid-Verbindungen	235
Krystallisirtes Molybdänoxyd	237
Vanadin : Verbindungen desselben	237
Chrom : Chromoxyd und Chromsäure	246
Uran : Uranoxydsalze	247
Mangan : Uebermangansäure	248
Fluorverbindungen des Mangans	251
Arsen : Allotropische Zustände	252
Fluorverbindungen des Arsens	254
Antimon	255
Antimonpersulfidnatrium	255

Fluorverbindungen des Antimons	255
Tellur	257
Zink	257
Zinkoxydsalze	258
Cadmium : Wirkung der Cadmiumverbindungen	259
Iadium und Indiumverbindungen	260
Zinn : Zinnsäuren	267
Zinns. Natron	271
Zinnchlorür	272
Blei : Chlorblei	273
Schwefels. Bleioxyd	273
Thallium	274
Thalliumamalgam	275
Thalliumverbindungen	275
Eisen : Phosphoreisen	282
Eisenchlorid	286
Eisenoxydhydrate	287
Arsens. Eisenoxyd	288
Eisens. Kali	288
Kobalt und Nickel : Atomgewichte	289
Schwefelkobalt	290
Kobaltchlorür	291
Kobaltoxyduloxyd	298
Ammoniakalische Kobaltverbindungen	294
Kupfer : Kupferhypersulfidammonium	297
Fluorsiliciumkupfer	299
Schweflign. Kupferoxydsalze	300
Kupferoxyd, Verhalten zu Eisenoxydsalzen	301
Basische Kupferoxydsalze	308
Quecksilber : Quecksilbersulfid	304
Quecksilberjodür	305
Ammoniakalische Quecksilberverbindungen	306
Silber	309
Unterchlorigs. und chlors. Silber	312
Gold : Goldchlorid und Doppelsalze desselben	314
Platinmetalle : Darstellung im reinen Zustande	314
Platinchlorid und Verbindungen desselben	319
Ammoniakalische Platinverbindungen	321
Palladium : Palladiumdoppelsalze	331

Organische Chemie.

Allgemeines	333
Oxydation organischer Verbindungen	334
Reduction organischer Verbindungen	342

Cyanverbindungen	352
Cyan	352
Blausäure	352
Cyanwasserstoff-Aldehyd	356
Nitrile	358
Neue isomere Nitrile	361
Ferro- und Ferridcyanverbindungen	370
Mangancyanverbindungen	372
Schwefelcyanverbindungen	376
Schwefelsäurecyanid	379
Säuren und dahin Gehöriges	380
Electrolyse organischer Säuren	380
Ameisensäure	387
Aethylameisensäure	388
Methylaldehyd	388
Essigsäure	390
Essigs. Natron	390
Aethyl- und Amylessigsäure	391
Cyanessigsäure	391
Thiacetsäure	392
Kieselessigsäureanhydrid	392
Isopropessigsäure und Verwandtes	394
Aceton und Derivate	396
Dijodaceton	398
Methylamyl- und Methyläthylaceton	399
Säuren mit 3 At. Kohlenstoff (Chlor- und Jodpropionsäure)	399
Milchsäure	402
Acrylsäure, Brenztraubensäure, Glycerinsäure	403
Acrolein	404
Valeriansäure (Monochlorvaleriansäure)	404
Palmitinsäure	406
Ricinölsäure	406
Benzoësäure und Derivate	409
Bromamidbenzoësäure	409
Cyanamidbenzoësäure	410
Diazobenzoësäureimid	412
Trichlordracylsäure	412
Oxybenzoë- und Methoxybenzoësäure	413
Bittermandelöl	415
Benzoln	416
Lepiden und Oxylepiden	416
Zimmtsäure	418
Glycolsäure (Diglycolsäure)	425
Benzoglycolsäure	428
Hippursäure	429

Methylsalicylsäure	480
Salicylige Säure (Salicylwasserstoffderivate)	481
Benzosalicyl- und Disalicylwasserstoff	482
Methyl- und Aethylsalicylwasserstoff	484
Cumarin	486
Melilotsäure	489
Chlorsalicylsäure	444
Anissäure	444
Anisaldehyd	445
Protocatechusäure	445
Gallussäure	446
Oxalsäure	450
Oxalhydroxamsäure	450
Oxanilsäure	451
Diäthoxalsäure	451
Aethomethoxalsäure	458
Bernsteinsäure	459
Weinsäure	462
Citronensäure	467
Itaconsäure und Itaweinsäure	468
Itamalsäure und Paraconsäure	470
Zuckersäure	474
Isodulcitsäure	475
Camphersäure	476
Hydroterephtalsäure	477
Kaffeegerbsäure	478
Viridinsäure	480
Kaffeesäure	480
Hydrokaffeesäure und Hydroparacumarsäure	481
Chinagerbsäure	482
Chinovagerbsäure	483
Ratanhiagerbsäure	483
Felixgerbsäure	484
Filixsäure	484
Granatgerbsäure	485
Tormentillroth und -gerbstoff	486
Gerbsäure der Eichenrinde	488
Organische Basen	489
Krystallform von Salzen organischer Basen	489
Trimethylamin	491
Neprin, Cholin und Sinkalin	492
Sarkosin	495
Tyrosin	495
Harnstoff	497
Biuret	497

Pseudehexylenharnstoff	497
Condensirte Harnstoffe	498
Aldehydbasen	499
Hexamethylenamin	500
Chlorallylamin	501
Amylamin	502
Dimethyl- und Trimethylanilin	502
Azobenzid	503
Triamidoazobenzol	503
Rosanilin	505
Mauvanilin	507
Tokuidin	508
Mono-, Di- und Tribenzylamin	508
Homologe des Chinolins	511
Chinolinblau (Cyanin)	512
Trixylylamin	515
Pyrrol	515
Nicotin	515
Caffein	516
Chinin	518
Narcotin	519
Pseudomorphin	521
Cryptopin	523
Strychnin und Brucin	525
Physostigmin	528
Hyoscyamin	529
Digitalin	530
Berberin	531
Chenopodin	531
Alkohole und dahin Gehöriges	532
Darstellung von Alkoholen aus niedrigeren Gliedern	532
Einwirkung von Zinnchlorid auf Alkohole	537
Methylverbindungen	538
Zinkmethyl	538
Chloroform	539
Chlorosulfoform	539
Schwefelmethyl- und -äthoxyd	539
Trimethylsulfinjodid	541
Aethyl- und Aethylenverbindungen	541
Zinkäthyl	541
Stanndimethyldiäthyl	542
Jodäthyl	543
Baryumalkoholat	543
Dichloräther, Aethoxychloräther u. s. w.	544
Aether der salpetrigen Säure und Salpetersäure	547

Äther der Arsensäure	551
Äther der Borsäure	552
Siliciumameisensäureäther	553
Siliciummercaptan	554
Äthylpyrophosphorsäure	555
Äthylschweflige Säure	555
Ätherschweflige Säure	556
Isäthionsäure	558
Äthylisäthionsäure	560
Äthylen-, Propylen- und Amylen-Platinchlorür	560
Bromäthylen, -propylen und -amylen	562
Glycolchlorhydrin	563
Glycoljodhydrin	564
Acetylen	565
Propyl- und Propylenverbindungen	566
Propylalkohol	566
Diisopropyl und Amylisopropyl	566
Propylen	568
Propylenbromür	568
Chlorälyl und Chlorpropylen	569
Älyl-, Glyceryl- und Propargylverbindungen	572
Methylälyl	572
Glycerin	573
Arsenigs. Glycerin	574
Dichlorhydrin	574
Propargyläther	575
Butyl- und Butylenverbindungen	575
Pseudobutylalkohol (Trimethylcarbinol)	575
Äthylidimethylcarbinol	580
Butylen	581
Amyl- und Amylenverbindungen	581
Amylalkohol	581
Amylenäthylat	581
Diamylen	582
Valerylen	583
Furfurinsäure-Alkohol	586
Hexoylen und Decenylen	586
Ceten und Cetylen	588
Cholesterin	589
Phenylverbindungen und Verwandtes	590
Theorie der aromatischen Verbindungen	590
Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls	591
Verhalten der Kohlenwasserstoffe zu Pikrinsäure	604
Kohlenwasserstoffe des Rangoon-Petroleums	605
Kohlenwasserstoffe aus Menhadenöl	606

Benzol	607
Chlorbenzol (Chlorphenyl)	607
Hexachlorbenzol	608
Jod- und Brombenzol	608
Aethylbenzol	609
Amylbenzol	611
Phenol	611
Monochlorphenol	613
Trichlorphenol	613
Jod-, Brom- und Nitroderivate des Phenols	615
Dinitrophenol	620
Dinitrochlorphenol	621
Pikrinsäure	622
Triamidophenol und Amidodiimidophenol	623
Pikraminsäure	626
Phosphor. Phenyl.	627
Phenylmercaptan und Schwefelphenyl	628
Benzolschweifige Säure	629
Sulfochlorbenzolsäure (Chlorphenylschwefelsäure)	630
Dichlorsulfobenzid	634
Oxysulfobenzid	635
Phenylschwefelsäuren (Phenolsulfosäuren)	637
Oxyphenylendisulfonsäure	642
Phenyl- und Aethylendiäthylaceton	643
Chinonderivate	644
Tolyl-, Benzyl- und Kresylverbindungen	660
Toluol	660
Chlorderivate des Toluols	660
Bromtoluol und Brombenzyl	662
Jodtoluol	665
Nitrotoluol	665
Diäthyltoluol	666
Amyltoluol	667
Derivate des Benzylalkohols	668
Toluylen (Stilben) und Derivate	672
Thionessal	676
Toluolschweifige Säure	678
Sulfophenylen- und Sulfotoluylenäthylen	680
Methylkresol	682
Kreosot	683
Xylol und Derivate	692
Chlorxylol	692
Di- und Trinitroxylol	693
Amylxylol	697
Isoxylol	697

Cumolderivate	698
Bromcumol	698
Nitrocumol	699
Cymol	699
Lauro	700
Mesitylen und Derivate	702
Mesitylenoxyd	708
Naphtalin und Derivate	708
Quecksilbernaphthyl	715
Naphtalinschweflige Säure und Sulfobromnaphtalinsäure	718
Zweistomiges Phenol des Naphtalins	719
Dimironaphtol	720
Phtalsäurechlorid	722
Phtalschwefelsäure	722
Reten	723
Flüchtige Oele, Campher, Harze	723
Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele	723
Terpentinöl	723
Terpin	724
Campher	724
Cantharidin	725
Copaivabalsam	727
Myrrhe	728
Bernstein	728
Farbstoffe	729
Indig	729
Brasilin	730
Orlean	730
Quercitrin und Quercetin	731
Rhamnoxanthin	733
Farbstoff des Safrans	733
Flechtenstoffe	735
Orcin	737
Chlorophyll	738
Holzfasern, Stärkmehl, Zucker, Glucoside u. s. w.	738
Glycolignose (Tannenholz)	738
Humus (Xylinsäure)	740
Stärkmehl	740
Levulin	740
Glycogen	741
Zucker	741
Gährung, Fermente	742
Hefe (Base aus derselben)	743
Gallussäuregährung	746
Gummi des Roggenmehls	747

Gummi Chagual	747
Saponin	748
Aescigenin, Caïncin und Chinovin	749
Acorin	753
Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze	754
Pflanzenchemie und Pflanzenanalysen	755
Gasumtausch bei Pflanzen	755
Pflanzenentwicklung und -Ernährung	759
Aschenbestandtheile der Pflanzen	763
Säure- und Zuckergehalt von Früchten	764
Cochennillewachs	764
Fettes Oel des Mais	765
Obreguin	766
Akaza-Gift	766
Mutterkorn (Ergotin)	766
Carviolin	767
Rhabarber	767
Helianthus tuberosus	768
Syringa vulgaris	769
Cichorie	769
Atriplex hortensis	770
Salicylige Säure in Pappelzweigen	770
Ilex paraguayensis	770
Sericographis Mohitli	770
Fluorescirende Substanz des Cubaholzes	770
Proteinstoffe und Verwandtes	771
Eiweißkörper	771
Albumin	771
Vitellin und Iochthin	774
Farbstoff des Eigelbs	779
Hämatoidin	779
Myelin	781
Thierchemie	781
Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft	781
Verdauung	794
Pepsin	796
Ernährung der Seidenraupe	796
Blut	798
Hämoglobin	798
Hämatin	804
Hämin	805
Einwirkung verschiedener Substanzen auf den Organismus	806
Gehirn	808
Milch	810
Galle	811

Bestandtheile der Nebennieren	812
Harn	818
Zusammensetzung thierischer Fette	817
Menschliche Haut	818
Hornhaut des Auges	818
Wolle	818
Knochen	818
Concretionen	820
Pemphygusblasen-Flüssigkeit	820
Speichel von Dolium galea	820
Farbstoff der Aplysia depilans	821
Schalen von Brachiopoden	822
Asche der Cochenille	822

Analytische Chemie.

Allgemeine analytische Methoden	828
Qualitative Analyse	828
Volumetrische Analyse	826
Spectralanalytische Untersuchung von Farbstoffen	825
Analyse von Trinkwasser	826
Analyse von Aschen	831
Aufschließung von Silicaten	832
Analyse von Mineralien, welche Tantal säure, Niob säure und Titan- säure enthalten	833
Glas- und Sandfilter	834
Erkennung und Bestimmung unorganischer Sub- stanzen	834
Wirksamer Sauerstoff	834
Wasser	834
Kohlensäure	834
Phosphorsäure	835
Borsäure	836
Unterschweflige Säure	836
Schweflige Säure	836
Schwefelsäure	837
Unterchlorige Säure	837
Chlorsäure	838
Brom, Jod	838
Salpetersäure	839
Salpetrige Säure	841
Ammoniak	841
Kali	842
Kohlens. Kali	842
Natron	843
Kalk	844

Thonerde	844
Cer	844
Mangan	845
Arsen	846
Zink	847
Blei	847
Thallium	848
Eisen	848
Chrom	849
Nickel und Kobalt	849
Kupfer	850
Molybdän	852
Platin	854
Erkennung und Bestimmung organischer Sub-	
stanzen	855
Organische Analyse	855
Cyanverbindungen	861
Essigsäure	862
Gerbsäure	863
Organische Basen	866
Morphin	868
Anilin	871
Holzasser	871
Zucker	872
Weingeist	873
Zucker und Alkohol in Liqueuren	874
Titirung zusammengesetzter Aether	875
Wein	876
Leuchtgas	877
Aetherische Oele	877
Fette Oele	877
Nitroglycerin	878
Proteinstoffe	878
Eiweiß	879
Sarkin und Xanthin	879
Gallensäuren	880
Blut	881
Milch	881
Horn	883
Apparate	884

Technische Chemie.

Allgemeines	886
Metalle und Metalllegirungen	886

Gold, Silber	887
Kupfer	888
Roheisen, Stabeisen, Stahl	888
Reines Eisen	895
Wolframstahl	895
Natrium	895
Thallium- und Magnesiumlegirungen	896
Aluminiumbronze	896
Antike Bronze	896
Metallüberzüge	897
Galvanoplastik	899
Metalloide, Säuren, Alkalien, Salze	899
Sauerstoff	899
Wasserstoff	900
Graphit	900
Brom, Jod	900
Schwefel	901
Schweflige Säure	902
Schwefelsäure	902
Salpetersäure	903
Ammoniak	903
Aetznatron	903
Soda	904
Kochsalz	907
Aetzbaryt	907
Chlorkalk	909
Chlorcalcium	909
Phosphors. Kalk	909
Schwefels. Magnesia	910
Schwefels. Thonerde	910
Manganverbindungen	911
Zinnverbindungen	911
Schiefspulver und Verwandtes	912
Cement, Thon, Glas	915
Verschiedene Cemente	915
Conservirung von Mauerwerk	919
Thon und Thonwaaren	919
Glas	920
Aetzen und Versilbern des Glases	925
Agriculturchemie	927
Bodenkunde	927
Dünger und Düngwirkung	927
Nahrungsmittel	929
Fütterungsversuche; Nahrungswerth verschiedenen Futters	929
Conservirung von Nahrungsmitteln	930

Fleisch	931
Milch	931
Kaffee	932
Malzextract	932
Zucker	932
Knochenkohle	937
Gährung verschiedener Fruchtsäfte	938
Pulque	941
Wein	942
Bier	942
Essig	942
Wasser	943
Brennstoffe	944
Torf	944
Steinkohlen	944
Leuchtstoffe	944
Fette Säuren	944
Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung	946
Leuchtgas	947
Verschlechterung der Zimmerluft durch Beleuchtung	950
Anwendung der Pflanzenfaser; Wolle; Seide; Gerben	952
Pflanzenfaser	952
Wolle	952
Seide : Unterscheidung von Wolle	954
Gerben	954
Färberei	955
Beizen	955
Krappfarben	955
Indigo	959
Prüfung des Anilins	960
Anilinfarbstoffe	961
Anilinviolett	961
Mauvanilin	962
Diphenylaminblau	963
Anilingrün	963
Anilingrau	964
Färben mit Anilinschwarz	965
Fuchsinrückstände	965
Schwarzfärben der Seide	966
Caramelbraun	966
Mineralfarben	966
Bleiweiß	966
Kupfergrün	966
Ultramarin	966
Violettes Chlorsilber für Photographieen	966

Bronzefarben	967
Firnisse	968

Mineralogie.

Allgemeines	969
Nomenclatur und Classification	969
Alkalische Reaction von Silicaten	970
Metalloide : Diamant, Anthracit, Graphit	970
Metalle : Gold, Antimon	972
Arsenide : Löllingit und Leukopyrit	973
Sulfuride : Boulangerit und Jamesonit, Meneghinit und Glaukodoth, Fahlerz (Tetrahedrit, Polytelit), Schwarzkupfererz und Rahtit, Enargit, Pyrit	973
Selenide : Eukairit, Berzelianit und Crookesit	977
Wasserfreie Oxyde : Quarz, Feuerstein, Itacolumit (Articulit), Magneteisen, Franklinit, Melanconit, Tenorit, Anatas, Titan-eisen	978
Wasserhaltige Oxyde : Pyroaurit, Turgit, Bauxit, Partzit	981
Wasserfreie Silicate : Disthen, Hyalophan, Wichtyn, Mangan-epidot, Cataspilit, Malakolith, Granat, Staurolith, Kryophyllit, Lepidomelan, Cyrtolith (Malakon), Gadolinit, Helvetan, Richterit, Adular, Feldspath, Glimmer, sog. Taltalit	982
Wasserhaltige Silicate : Colloidsilicate (Hisingerit, Skotolith, Tranlit, Neotokit, Stratopeit, Wittingit, Gillingit), Talk, Steinmark, Nakrit, Kaolinit, Gmelinit (Ledererit), Tabergit, Pennin, Chlorit, Kämmererit, Klinochlor, Corundophyllit, Prehnit, Nigrescit, Natrolith, Hydrotrophit, Ekmanit, Glaukonit, Pikrolith, Serpentin, Granatin, Achteragdit, Rewdanskite	989
Titanate und Niobate : Ilmenorutil, Aeschynit, Columbit	997
Molybdate : Wulfenit (Gelbbleierz)	998
Phosphate, Arseniate und Antimoniate : Amphitalit, Dufrenit, Beraunit und Kakoxen, Barrandit und Sphärit, Turnerit, Vivianit, Pyromorphit, Delvauxit, Phosphorit, Osteolith, Stäfelit, Röselerit, Stetefeldtit	998
Nitrate und Sulfate : Salpeterbildung, schwefels. Strontian, Gyps, Woodwardit, Voltait, Lamprophan, Pastreft	1003
Carbonate : Kalkspath, Eisenspath, Sphärosiderit, Ankerit	1005
Chloride, Jodide, Fluoride : Steinsalz, Nantokit, Jodblei, Kryolith, Pachnolith	1007
Organoide : Walaft, fossiles Holz	1009
Pseudomorphosen	1010

Chemische Geologie.

Gesteinsuntersuchungen	1011
Einwirkung des Wassers auf Silicate	1011

Diorite des Kyffhäuser Gebirgs	1018
Gesteine der Insel Hochland	1015
Gesteine der Insel Pargas	1017
Ungarisch-siebenbürgische Eruptivgesteine	1018
Plagioklasgesteine	1021
Gesteine der Lunzenauer Schieferhalbinsel	1023
Schiefer des Etalithals	1024
Anamesit	1024
Olivinfels	1025
Gabbro	1026
Diabas	1027
Miascit	1028
Teschenit	1029
Phonolith	1029
Granit	1029
Sandstein	1029
Thon	1030
Mergel	1030
Eisensteine	1030
Vulkanische Emanationen	1031
Wasseruntersuchungen	1032
Meerwasser	1032
Flußwasser	1033
Mineralwasser; Deutsche : Niederselters und Fachingen, Wildbad, Liebenzell und Teinach, Neumarkt, Baden bei Wien, Möd- ling, Sauerbrunn, Gleichenberg, Ebriach	1034
Siebenbürgische : Sztojka	1039
Dalmatische : Spalato	1040
Französische : Luxeuil	1040
Englische : Harrogate	1041
Russische : Stolypin, Druskeniki, Gase kaukasischer Thermen	1042
Mexicanische : Monterey und Marias-Inseln	1043
Meteorite	1044
Anatomie der Meteorite	1044
Wasserstoffgehalt	1045
Kohlenstoffgehalt	1046
Classification und Nachrichten über Meteoritenfälle	1047
Meteorit von Nerft	1047
Meteorit von Honolulu	1048
Meteorit von Bachmut	1040
Meteorit von Lixna	1049
Meteorit vom Prambanan	1049
Meteorit vom Cap	1050
Meteorit von Russel-Gulch und Bear Creak	1050
Meteorit von Bonanza	1050

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daß die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	"	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault. — Paris.
Ann. min.	"	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. néerland.	"	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.
Arch. Pharm.	"	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von L. Bley u. H. Ludwig. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	"	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. soc. chim.	"	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. Ch. Barreswil, J. Bouis, Ch. Friedel, E. Kopp, Fr. Leblanc, A. Scheurer-Kestner et A. Wurtz.
Chem. Centr.	"	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	"	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. J.	"	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	"	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	"	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingle. — Augsburg.
Jenaische Zeitschr. f. Med.	u. Naturw. bedeutet :	Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.
Jahrb. geolog. Reichsanst.	bedeutet :	Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt. — Wien.
Jahrb. Min.	bedeutet :	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
Instit.	"	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arneult. — Paris.
J. pharm.	"	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, L. Soubeiran et Poggiale. — Paris.
J. pr. Chem.	"	Journal für practische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.
Laborat.	"	The Laboratory; a weekly record of scientific research. — London.

- Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.
- Medicin.-chem. Unters. bedeutet: Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen; von F. Hoppe-Seyler. — Berlin.
- Monit. scientif. bedeutet: Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
- N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.
- N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.
- N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.
- N Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.
- Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
- Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by D. Brewster, R. Kane and W. Francis. — London.
- Photograph. Arch. „ Photographisches Archiv; herausgegeben von P. Liesegang. — Berlin.
- Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.
- Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
- Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.
- Scheik. Bidrag. „ Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; uitgegeven door J. W. Gunning. — Amsterdam und Utrecht.
- Sill. Am. J. bedeutet: The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman and J. D. Dana. — New-haven.
- Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.
- Wien. Acad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
- Wien. Anz. „ Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften; mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. — Wien.
- Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
- Zeitsch. Chem. „ Zeitschrift für Chemie; herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. — Göttingen.



Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Aluminium	{ Al=13,7 Al=27,4	Kohlenstoff	{ C=6 C=12	Selen	{ Se=89,7 Se=79,4
Antimon	Sb=122	Kupfer	{ Cu=81,7 Cu=63,4	Silber	Ag=108
Arsen	As=75	Lanthan	{ La=46,8 La=93,6	Silicium	{ Si=14 ⁹⁾ Si=21 ⁷⁾ Si=28 ⁸⁾
Baryum	{ Ba=68,5 Ba=137	Lithium	Li=7	Stickstoff	N=14
Beryllium	{ Be=4,7 ¹⁾ Be=7,0 ²⁾ Pb=103,5 Pb=207	Magnesium	{ Mg=12 Mg=24	Strontium	{ Sr=43,8 Sr=87,6
Blei	Pb=207	Mangan	{ Mn=27,5 Mn=55	Tantal	{ Ta=72,8 ⁹⁾ Ta=182 ¹⁰⁾
Bor	B=11	Molybdän	{ Mo=48 Mo=96	Tellur	{ Te=64 Te=128
Brom	Br=80	Natrium	Na=23	Terbium	Tb
Cadmium	{ Cd=56 Cd=112	Nickel	{ Ni=29,4 Ni=58,8	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Niobium	{ Nb=47 ⁴⁾ Nb=94 ⁵⁾	Thorium	{ Th=57,86 ¹¹⁾ Th=115,72 ¹²⁾
Calcium	{ Ca=20 Ca=40	Osmium	{ Os=99,6 Os=199,2	Titan	{ Ti=25 Ti=50
Cerium	{ Ce=56 Ce=92	Palladium	{ Pd=53,8 Pd=106,6	Uran	U=60
Chlor	Cl=35,5	Phosphor	P=31	Vanadium	V=51,3 ¹³⁾
Chrom	{ Cr=26,1 Cr=52,2	Platin	{ Pt=98,7 Pt=197,4	Wasserstoff	H=1
Didym	{ Di=47,5 Di=95	Quecksilber	{ Hg=100 Hg=200	Wismuth	Bi=210
Eisen	{ Fe=28 Fe=56	Rhodium	{ Rh=52,2 Rh=104,4	Wolfram	{ W=92 W=184
Erbium	Er=56,3	Rubidium	Rb=85,4	Yttrium	{ Y=80,8 Y=61,6
Fluor	F=19	Ruthenium	Ru=52,2	Zink	{ Zn=65,2 Zn=65,2
Gold	Au=197	Sauerstoff	{ O=8 O=16	Zinn	{ Sn=59 Sn=118
Indium	In=75,5 ³⁾	Schwefel	{ S=16 S=32	Zirkonium	{ Zr=22,4 ¹⁴⁾ Zr=35,6 ¹⁵⁾ Zr=44,8 ¹⁶⁾ Zr=89,6 ¹⁷⁾
Jod	J=127				
Iridium	{ Ir=99 Ir=198				
Kalium	K=39,1				
Kobalt	{ Co=29,4 Co=58,8				

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be₂O₃. — 3) Wenn Indiumoxyd = InO. — 4) Wenn Niobsäure = Nb₂O₅. — 5) Wenn Niobsäure = Nb₂O₅. — 6) Wenn Kieselsäure = SiO₂. — 7) Wenn Kieselsäure = SiO₂. — 8) Wenn Tantsäure = Ta₂O₅. — 9) Wenn Tantsäure = Ta₂O₅. — 10) Wenn Thorerde = ThO. — 11) Wenn Thorerde = ThO₂. — 12) Wenn Vanadinsäure = V₂O₅. — 13) Wenn Zirkonerde = ZrO. — 14) Wenn Zirkonerde = Zr₂O₃. — 15) Wenn Zirkonerde = Zr₂O₃. — 16) Wenn Zirkonerde = Zr₂O₃. — 17) Wenn Zirkonerde = Zr₂O₃.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

21/5 1869. Jan. 5. Ware. # 2.13

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, C. Zöppritz

herausgegeben von

Heinrich Will.

~~~~~  
**Für 1867.**  
~~~~~

Erstes Heft. .. 2. 0

Ausgegeben am 14. November 1868.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1868.



Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Knop (1) restimirt die allgemeinen Resultate, welche Er bei Untersuchungen über das Wachsthum der Krystalle (des regulären Systems) erhalten hat, in folgenden Sätzen. Die geometrisch und mechanisch möglichen einfachsten Gleichgewichtslagen der Molecüle können durch Molecularlinien ausgedrückt werden, welche gleichzeitig auch die Wachstumsrichtungen der Krystalle, d. h. die Richtungen der größten Anziehung der Atome sind. Im regulären System fallen diese Molecularlinien mit den octaëdrischen Hauptaxen, den trigonalen und den rhombischen Zwischenaxen zusammen. Da dieselben Atome bei gleicher oder wechselnder Anzahl verschiedenartige Molecüle bilden können, so ist auch denkbar, daß jede Substanz in jedem System krystallisiren kann und nur die Constanz der besonderen Bedingungen der Krystallbildung scheint die Zahl der vorkommenden Fälle von Pleomorphie zu beschränken. Die Wachstumsrichtungen der Krystalle sind mit den

Krystall-
kunde.

(1) In Seiner Schrift : Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle. Mit 48 Holzschnitten. Leipzig 1867, in welcher auch eine Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Molecularconstitution der Krystalle gegeben ist. Eine kurze Inhaltsanzeige derselben findet sich in Jahrb. Min. 1867, 861.

Krystall-
kunde.

Gleichgewichtslagen der Molecüle veränderlich. Hat das Wachsthum eines Krystalls in der Richtung einer Art von Axen stattgefunden, so kann derselbe nicht in einer Lösung derselben Substanz weiter wachsen, wenn diese eine andere Wachstumsrichtung bedingt; auch können isomorphe Körper unter so verschiedenen Bedingungen sich ebensowenig mischen als übereinander fortwachsen. Die Isomorphie hängt demnach von gleicher Art des Wachsthum ab. Auch die Zwillingsbildung steht mit der Wachstumsart der Krystalle in directem Zusammenhang (die Zwillingsachsen erscheinen als Molecularlinien); dagegen ist zwischen den Wachstumsrichtungen und der Spaltbarkeit der Krystalle ein einfaches Abhängigkeitsverhältniß nicht erkennbar.

L. Sohncke (1) hat theoretische Untersuchungen über die Gruppierung der Molecüle in den Krystallen mitgetheilt.

G. Werner (2) legte Betrachtungen dar über die Bedeutung der Krystallflächenumrisse und ihre Beziehungen zu den Symmetrieverhältnissen der Krystallsysteme.

Zech (3) hat den Schluß Seiner Mittheilungen (4) über die physikalischen Eigenschaften der Krystalle geliefert. Eingehender ist derselbe Gegenstand von A. Schrauf (5) in einer besonderen Schrift auf Grund eigener Untersuchungen behandelt worden.

C. Pape (6) hat zur Vervollständigung Seiner früheren Beobachtungen (7) die Verwitterungserscheinungen bei einem triklinometrisch krystallisirten Körper untersucht. Das schwefels. Kupferoxyd verwittert bei 48 bis 50° unter Bildung elliptischer Flecken, die auf den verschiedenen Flächen vollkommenen Parallelismus ihrer Richtungen

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 75; Vgl. auch Frankenheim's Bemerkungen Pogg. Ann. CXXXII, 632. — (2) Jahrb. Min. 1867, 129. — (3) Würtemb. Jahreshfte 1866, 207. — (4) Jahresber. f. 1866, 8. — (5) Lehrbuch der physikalischen Mineralogie, II. Bd. Wien 1868. — (6) Pogg. Ann. CXXXIII, 864; Zeitschr. Chem. 1867, 353; mit Abbildung. — (7) Jahresber. f. 1865, 5.

aber sehr abweichendes Axenverhältniß zeigen und aus deren Combinirung sich für das im Innern des Krystalls sichtbare Verwitterungsellipsoïd das Axenverhältniß $a : b : c = 0,5403 : 0,3963 : 1$ berechnet. Diese chemischen Axen (1) fallen mit einem rechtwinkligen krystallographischen Axensystem, welches sich für das schwefels. Kupferoxyd mit dem Parameterverhältniß $a : b : c$ (Hauptaxe) $= 0,3755 : 1 : 0,2778$ annehmen läßt, zusammen, und zwar die kleinste chemische Axe mit der größten krystallographischen und umgekehrt. Pape sieht in der Einfachheit der Indices, welche sich mit dem angegebenen krystallographischen Axenkreuz für die zahlreichen Flächen des Kupfervitriols ergeben und bezüglich deren Berechnung wir auf Seine Mittheilung verweisen, einen genügenden Beweis dafür, daß die Annahme eines rechtwinkligen Axensystems für diese Substanz wie für die als triklinometrisch betrachteten Krystalle überhaupt eine naturgemäße ist.

Krystallkunde.

V. v. Lang (2) kommt bei einer Reihe von krystallographisch-optischen Bestimmungen mit Rücksicht auf isomorphe und homologe Verbindungen zu dem Ergebniss, daß bei einer und derselben Salzreihe die Gleichheit der Krystallform und die Aehnlichkeit der optischen Eigenschaften für diejenigen Salze, deren Basen in der Regel als isomorph betrachtet werden, von der GröÙe der electronegativen Atomgruppe abzuhängen scheint (3). Gleiche Krystallform und übereinstimmende optische Eigenschaften finden sich bei den weins. Salzen der Alkalien und des Thalliums ($C_4H_4O_6 = 148$), gleiche Krystallform und abweichende optische Eigenschaften bei den schwefels. Salzen dieser Basen ($SO_4 = 96$); abweichende Krystallform und optische Eigenschaften bei den salpeters. Salzen ($NO_3 = 62$), wenn diese nicht auf Dimorphismus beruhen (4). — Die einzel-

Beziehungen zwischen Krystallform u. Zusammensetzung.

(1) Jahresber. f. 1865, 8. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 408; Zeitschr. Chem. 1867, 450. — (3) Vgl. Marignac, Jahresber. f. 1864, 228. — (4) Für dieselben Mengen der Metalle, welche in dem Molecül der

Beziehungen
zwischen
Krystallform
u. Zusammen-
setzung.

nen krystallographischen Bestimmungen sind in diesem Berichte an ihrem Orte eingeschaltet, bezüglich der optischen verweisen wir auf die Abhandlung.

A. Schrauf (1) bespricht in einer vorläufigen Notiz einige Consequenzen, welche sich aus Seinen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Fortpflanzung des Lichts in der Materie und der Molecularstructur derselben ergeben. Da die optischen Atomzahlen [welche Zahl und GröÙe der in einem Molecül enthaltenen optischen Atome ausdrücken (2)] bei ähnlichen chemischen Grundstoffen gleiche oder multiple Reihen bilden, so schließt Schrauf, daß die Molecüle ähnlicher Elemente entweder aus einer gleichen Anzahl physikalischer Atome (einer Urmaterie), deren GröÙe in einfach multiplem Verhältniß variirt, oder aus gleich großen Atomen in multipler Anzahl bestehen. Er findet ferner, daß das Verhältniß dieser Atomzahlen im Molecül dem Verhältniß der Krystallaxen (wenn diese rechtwinkelig angenommen werden) im Krystallmolecül entspricht, und daß sich demnach das Parameterverhältniß aus den optischen Atomzahlen berechnen läßt. Bezüglich der Art dieser Berechnung, die Schrauf durch einige Beispiele erläutert, verweisen wir auf die Notiz.

J. D. Dana (3) hat Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Constitution veröffentlicht. Er findet, daß in dem Molecül der quadratisch krystallisirten Sustanzen 2, 4 oder $n \cdot 4$ Atome negativer Elemente, in dem der hexagonal krystallisirenden 3 oder $n \cdot 3$ Atome und in dem der regulär krystallisirenden 1, 2, 3, 4 oder $n \cdot 3$, $n \cdot 4$ Atome enthalten sind, entsprechend der doppelten Beziehung des Würfels (als gleichaxiges quadratisches Prisma und als Rhomboëder von 90°) zu den beiden anderen Krystallsystemen. Die

normalen weins. und schwefels. Salze enthalten sind, beträgt der Salpetersäurerest $2 \cdot N\Theta_3 = 124$. — (1) Pogg. Ann. CXXX, 438. — (2) Jahresber. f. 1865, 85. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 89.

Annahmen von dieser allgemeinen Regel sucht Dana durch Polymerie (durch die Annahme einer multiplen oder submultiplen Formel) oder durch die Hypothese zu erklären, daß ein Theil der Elemente einer Verbindung ohne Einfluß auf die Krystallform sein kann. Er schließt aus der hexagonalen Krystallform des Zinkoxyds, daß die Constitution desselben durch die Formel Zn_3O_3 auszudrücken ist; auch dem hexagonal krystallisirten Schwefelzink (Wurtzit) komme die Formel Zn_3S_3 , der regulär krystallisirenden Blende die Formel ZnS zu. Das regulär krystallisirende Kupferoxyd soll die Formel CuO , das rhombische die Formel Cu_2O haben, entsprechend der Titansäure im Brookit, mit welchem das letztere homöomorph ist. Die Quotienten, welche sich ergeben, wenn man die Formeln RO , R_2O_3 , RO_2 , RO_3 , RO_5 auf gleichen Sauerstoffgehalt reducirt, nämlich :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{R} & \frac{2}{3}\text{R} & \frac{1}{2}\text{R} & \frac{1}{3}\text{R} & \frac{1}{5}\text{R} & & \text{bezeichnet Dana als} \\ \alpha\text{R} & \beta\text{R} & \gamma\text{R} & \delta\text{R} & \epsilon\text{R} & & \end{array}$$

und betrachtet sie als selbstständig und isomorph auftretende Zustände. Es bedingen

R_αO	R_βO	R_γO	—	—	reguläre
$2[\text{R}_\alpha\text{O}]$	$2[\text{R}_\beta\text{O}]$	$2[\text{R}_\gamma\text{O}]$	—	—	tetragonale
$3[\text{R}_\alpha\text{O}]$	$3[\text{R}_\beta\text{O}]$	$3[\text{R}_\gamma\text{O}]$	—	—	hexagonale

Krystallform. Wenn demnach wirklich regulär krystallisirtes Eisenoxyd existirt, so müßte dasselbe die Formel Fe_3O haben. — Bezüglich einer Klassification der Elemente und einer eben solchen der Silicate, welche Dana (1) auf Grund dieser Ansichten entworfen hat, verweisen wir auf die Abhandlung.

G. Lechartier (2) hat nach dem Verfahren, welches H. Sainte-Claire Deville und Caron (3) zur künst-

Beziehungen
zwischen
Krystallform
u. Zusammen-
setzung.

Künstliche
Darstellung
krystallisirter
Mineralien.

(1) Sil. Am. J. [2] XLIV, 252, 398; XLV, 109. — (2) Compt. rend. LXV, 172; Bull. soc. chim. [2] VIII, 334; Zeitschr. Chem. 1867, 563; Phil. Mag. [4] XXXIV, 223. — (3) Jahresber. f. 1858, 72; f. 1863, 145; f. 1865, 2. Vgl. auch über die Bildung solcher Verbindungen auf nassem Wege Jahresber. f. 1860, 72; f. 1864, 130.

Künstliche
Darstellung
krystallisirter
Mineralien.

lichen Nachbildung krystallisirter natürlicher Phosphate befolgten, einige correspondirende Arsensäure-Verbindungen dargestellt. Die arsens. Salze lösen sich in dem geschmolzenen Chlormetall derselben Base leicht auf und liefern bei der Abkühlung krystallisirte Chloro-Arsenate, oder bei gleichzeitiger Anwendung von Fluormetall Fluor und Chlor enthaltende Verbindungen, welche durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser und durch Abschlämmen der (bei Zusatz von Fluormetall aus dem Porcellantiegel abgeschiedenen) amorphen Substanz isolirt werden können (Kohlentiegel sind wegen ihrer Einwirkung auf die Arsensäure nicht anwendbar). Lechartier erhielt die folgenden Verbindungen :

dem Apatit entsprechend	dem Wagnerit entsprechend
$3(\text{AsO}_5, 3 \text{CaO}) + \text{CaCl}$ (sp. G. 3,55)	$\text{AsO}_5, 3 \text{CaO} + \text{CaCl}$
$3(\text{AsO}_5, 3 \text{CaO}) + \text{Ca}_{\text{Cl}}^{\text{Fl}}$	$\text{AsO}_5, 3 \text{MgO} + \text{MgCl}$ (sp. G. 3,45)
$3(\text{AsO}_5, 3 \text{PbO}) + \text{PbCl}$ (sp. G. 3,73)	$\text{AsO}_5, 3 \text{MgO} + \text{Mg}_{\text{Fl}}^{\text{Cl}}$
$3(\text{AsO}_5, 3 \text{SrO}) + \text{SrCl}$	$\text{AsO}_5, 3 \text{MnO} + \text{MnCl}$
$3(\text{AsO}_5, 3 \text{BaO}) + \text{BaCl}$	

Alle diese Chloro-Arsenate stimmen, wie in ihrer Zusammensetzung, so auch in ihrer Krystallform und der Abhängigkeit derselben von der Natur des basischen Oxyds mit den entsprechenden phosphors. Salzen überein. Die Kalk-, Baryt- und Bleiverbindungen werden durch Schmelzen einer Mischung des arsens. Salzes mit dem Chlor- (Fluor-) Metall erhalten; die des Strontians, der Magnesia und des Mangans in besseren Krystallen durch Erhitzen von arsens. Ammoniak mit einem Ueberschuß des Chlormetalls. Die Mischung des arsens. Kalks mit Chlorcalcium liefert bei sehr hoher Temperatur geschmolzen den Arsensäure-Apatit, bei möglichst niedriger die dem Wagnerit entsprechende Verbindung und bei intermediären Temperaturen ein Gemenge dieser beiden; Zusatz von Fluorcalcium veranlaßt immer die Bildung des Arsensäure-Apatits. Magnesia liefert dagegen unter allen Umständen nur den Arsensäure-Wagnerit.

Die Trübungen, welche mit gewissen Substanzen gesättigte Borax- oder Phosphorsalzperlen bei der Abkühlung oder durch das Flattern mit der äußeren Löthrohrflamme erfahren, sind bekanntlich von Berzelius beschrieben und als charakteristische Löthrohrreactionen verwerthet worden. G. Rose (1) hat diese Erscheinungen nun einem eingehenderen Studium unterworfen. Sie beruhen nach Ihm in der Regel auf der Ausscheidung krystallisirter Substanzen, deren Formen meistens hinlänglich ausgebildet sind, um sich unter dem Mikroskop bestimmen zu lassen, wenn die Perle im heißen Zustande plattgedrückt wurde, oder wenn man die Masse des Flusses in verdünnter Säure löst, um die Krystalle zu isoliren. Rose hat hierüber die folgenden Beobachtungen mitgetheilt.

Künstliche
Darstellung
krystallisirter
Mineralien.

Titansäure löst sich in einer Perle von Phosphorsalz, wenn diese in der äußeren nicht leuchtenden Flammenspitze erhitzt wird, nur langsam und in geringer Menge auf, leichter und reichlicher in der äußeren Flamme in der Nähe der blauen Spitze, oder in der inneren, leuchtenden Flamme. Bringt man die in der inneren Flamme geblasene violett-blaue durchsichtige Perle in die äußere nahe der blauen Spitze, so wird sie bei nicht zu großer Sättigung wieder wasserhell, an der nicht leuchtenden Flammenspitze dagegen bei schwächerer Sättigung opalisirend, bei stärkerer sogleich schneeweiß und undurchsichtig. Bringt man die trübe Perle an die blaue Flammenspitze zurück, so wird sie wieder klar und in der inneren Flamme violett. In der heiß flachgedrückten opalisirenden Perle lassen sich bei etwa 140facher Vergrößerung gut ausgebildete, theilweise zu Gruppen vereinigte glänzende und durchsichtige quadratische Tafeln erkennen, die sich im polarisirten Lichte doppelt brechend erweisen und daher als Anatas zu be-

(1) Berl. acad. Ber. 1867, 129, 450; J. pr. Chem. CI, 217; CII, 385; Zeitschr. Chem. 1868, 122; Chem. Centr. 1867, 433; 1868, 1; Instit. 1867, 351; 1868, 40.

Künstliche
Darstellung
krystallisirter
Mineralien.

trachten sind. Dieselben Krystalle bilden sich auch, wenn die Perle in der inneren Flamme möglichst mit Titansäure gesättigt und das schwarz erscheinende aber noch durchsichtige Titanoxydglas nun nahe an der Spitze der blauen Flamme erhitzt wird, wo die langsam eintretende Entfärbung von der Bildung größerer Krystalle begleitet ist. Sie entstehen ferner auch in der inneren Flamme, wenn man dem bereits gesättigten Titanoxydglas, und an der blauen Flammenspitze, wenn man dem gesättigten farblosen Glas noch mehr Titansäure zusetzt, die sich nun nicht mehr löst, nach längerem Blasen aber in Anataskrystalle übergeht. Nach Rose beruhen alle diese Erscheinungen darauf, daß in der äußersten Spitze der nicht leuchtenden Flamme in Folge der niedrigeren Temperatur weniger Titansäure gelöst wird als nahe bei der blauen Spitze, und daß wiederum in der inneren Flamme mehr Titanoyd aufgenommen wird als nach der Umwandlung in Titansäure in den beiden anderen Flammentheilen gelöst bleiben kann. Daß die krystallisirte Titansäure dabei zuerst in der Form des Anateses auftritt, mag nun amorphe Titansäure, Rutil, Anatas oder Brookit angewendet worden sein, hat nach Rose seinen Grund in der verhältnißmäßig kurzen Dauer solcher Versuche, und steht im Einklang mit der Erfahrung, daß die bei den niedrigsten Temperaturen dargestellte künstliche krystallisirte Titansäure überhaupt dieselbe Form zeigt. Erhitzt man eine sehr stark mit Titansäure gesättigte Phosphorsalzperle wiederholt und sehr anhaltend in dem heißesten Theil der inneren Flamme, so gehen die Anataskrystalle theilweise oder vollständig in undurchsichtige, unter dem Mikroskop schwarz erscheinende körnige Krystalle von Rutil über. — Anataskrystalle erhielt Rose ferner bei dem Schmelzen von Phosphorsalz mit *Tüaneisen*, *tüanhaltigem Eisenglanz* oder *Magneteisen*. Die nur wenig Titan enthaltenden Eisenerze ergaben hierbei gleichzeitig große wasserhelle Krystalle, welche die Form rhombischer Tafeln mit Winkeln von ungefähr 120° hatten und durch Behand-

lung der Perle mit Salzsäure (worin sie unlöslich sind) isolirt, Perlmutterglanz und einen Stich ins Blaue zeigten. Reiner titanfreier Eisenglanz liefert diese farblosen Krystalle, über welche Rose Nichts Näheres angiebt, ausschließlich und in reichlicher Menge. — Schmilzt man Phosphorsalz im Platintiegel über der Gasflamme und trägt in das geschmolzene Salz Titansäure ein, so erhält man in einem etwas tiefen und bedeckten Tiegel dieselben Erscheinungen, welche die Perle in der inneren Löthrohrflamme, im flacheren und offenen diejenigen, welche die Perle in der äußeren Flamme zeigt. Schmilzt man dagegen Titansäure mit krystallisirtem Phosphorsalz im locker bedeckten Platintiegel zusammen, so erhält man ein heller oder dunkler sapphirblaues Glas, in welchem eingemengte Aggregate undeutlicher Krystalle wahrnehmbar sind. Erhitzt man ein Stückerchen des durchsichtigen blauen Glases zuerst an der blauen, dann an der äußeren Flammenspitze, so trübt es sich unter Ausscheidung gut ausgebildeter regulärer durchsichtiger Octaëder, welche Rose geneigt ist als Titanoxyduloxyd, TiO , Ti_2O_3 , zu betrachten. — Mit Borax giebt die Titansäure beim Schmelzen der Perle auf Kohle in der inneren Flamme bekanntlich ein gelblich-braunes und bei stärkerer Sättigung ein hell- bis dunkelblaues Glas. Aus diesem blaugefärbten Glase scheiden sich bei dem Erkalten, ohne daß dasselbe seine Durchsichtigkeit verliert, Krystalle von Rutil aus, welche die Form langer quadratischer Prismen mit abgestumpften Seitenkanten haben, an den Enden auf verschiedene Weise begrenzt und z. Th. zu knieförmigen Zwillingen, z. Th. zu Büscheln verwachsen sind. Mit einer Mischung von Borax und Phosphorsalz werden diese Krystalle besonders regelmäßig gebildet erhalten. Erhitzt man eine solche durchsichtige blaue Perle kurze Zeit auf Platindraht an der Spitze der nicht leuchtenden Flamme, so wird sie schnell emailähnlich bläulichweiß und zwar durch Ausscheidung von amorpher Titansäure; an der Spitze der blauen oder in der inneren Flamme erhitzt erhält sie aber ihre Durchsichtigkeit

Künstliche
Darstellung
krystallisirter
Mineralien.

Künstliche
Darstellung
krystallisirter
Mineralien.

wieder. In der inneren Flamme löst demnach Borax verhältnißmäßig viel Titansäure auf und scheidet beim Erkalten einen Theil derselben als Rutil wieder ab, während bei der niedrigeren Temperatur der äußeren Flamme überhaupt nur ein kleiner Theil gelöst bleiben kann.

Sättigt man Borax in der äußeren Flamme mit *Eisenoxyd* so weit, daß die Perle dunkel schwärzlich-grün gefärbt erscheint und nach dem Erkalten eine matte krystallinische Oberfläche erhält, so bleibt bei der Auflösung der Perle in heißer Salpetersäure krystallisirtes Eisenoxyd in drei- oder sechseitigen, zuweilen auch rhombischen Tafeln zurück, von welchen die dünneren gelbroth und durchscheinend, die dickeren undurchsichtig und schwarz erscheinen und welche zu mannigfaltigen Gruppierungen vereinigt sind. Auch das schwärzlich-grüne Glas, welches Borax mit Eisenoxyduloxyd in der inneren Flamme giebt, wird bei sehr starker Sättigung durch das Erkalten krystallinisch und hinterläßt nach der Auflösung in Salpetersäure undurchsichtige schwarze aggregirte und daher schwierig erkennbare Octaëder von Eisenoxyduloxyd; einzelne Eisenoxydkrystalle sind denselben zuweilen beigemischt.

Eine mit *Titaneisenerz* in der inneren Flamme stark gesättigte Boraxperle erscheint nach dem Erkalten körnig, auch in dünnen Schichten undurchsichtig und blau; sie hinterläßt bei dem Auflösen in Salpetersäure regelmäßige sechseitige, gewöhnlich zwillingsartig durchwachsene Tafeln von Titaneisen und in geringerer Menge andere, welche nach ihrer Gruppierung als Anhäufungen regulärer Octaëder erscheinen und nach Rose's Vermuthung titanhaltiges Magneteisen sind; in der Regel finden sich auch einzelne (zuweilen selbst vorwiegend) durchsichtige Rutilkrystalle.

Rose hat endlich noch gefunden, daß auch das durch Schmelzen von Silicaten mit Phosphorsalz abgeschiedene Kieselskelett aus Aggregaten von Kryställchen besteht, die sich nur durch ihre Kleinheit der mikroskopischen Bestimmung entziehen. Durch Auflösen der Perle isolirt, ist ein

solches Kieselskelett in heifser Kalilauge unlöslich. — Rose hat in Seiner Abhandlung von allen hier angeführten Krystallbildungen genaue und durch Abbildungen erläuterte Beschreibungen gegeben, auf die wir hiermit verweisen.

Arthur Ransome (1) hat einige bekannte Fälle zusammengestellt, bei welchen die Molecularkraft in's Spiel zu kommen scheine, und die Art der Wirkung derselben meist in ebenfalls bekannter Weise, theilweise auch durch neue Gesichtspunkte zu erklären versucht, die, mitunter wenigstens, zu gesicherten Ergebnissen der Wissenschaft in grellem Widerspruch stehen.

Al. Handl (2) hat Beiträge zur Moleculartheorie begonnen, deren vorliegender Theil die Constitution der Körperatome und Körpermoleculé aus materiellen Kernen und aus Aether behandelt unter der Voraussetzung, daß zwischen den materiellen Kernen gegenseitige Anziehung, zwischen den Aethertheilchen gegenseitige Abstofsung, zwischen materiellen Kernen und Aethertheilchen Anziehung statthat.

Der englische Botaniker R. Brown entdeckte 1827, daß in Flüssigkeiten schwimmende kleine Theilchen eine selbstständige zitternde Bewegung haben, und glaubte hierin auch bei den Theilchen unbelebter Körper eine Vorstufe der beständigen Lebensbewegungen in belebten Körpern zu sehen. Später nahm man an, daß die Bewegung von Strömungen herrühre, welche die nie vollkommene Gleichheit der Temperatur benachbarter Theile der Flüssigkeit sowie die beständige Verdunstung hervorrufen. Dann stellte Chr. Wiener (3), Dessen Abhandlung auch vorstehende geschichtlichen Bemerkungen entnommen sind, Beobachtungen dieser Bewegungen unter dem Mikroscope an, und kam zu der Ueberzeugung, daß diese zitternde,

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 360. — (2) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 569; im Auszug Instit. 1868, 143. — (3) Pogg. Ann. CXVIII, 85—91.

Molecularbewegung bei Flüssigkeiten.

unregelmäßige, unstete Bewegung fester Körpertheilchen, deren Richtung sich in kürzesten Zeittheilchen ändert und deren Bahn eine zickzackförmige ist, ihren Grund in den beständigen Bewegungen hat, welche den Flüssigkeiten vermöge ihres Körperzustandes zukommen. Derselbe wies nämlich durch Seine Versuche des Näheren nach, 1) daß die Bewegungen nicht durch Infusorien verursacht sind; 2) daß die Bewegung nicht der Flüssigkeit mechanisch mitgetheilt ist; 3) daß die zitternde Bewegung nicht von etwaigen wechselnden Anziehungen und Abstosungen der verschiedenen schwingenden Körpertheilchen untereinander herrührt; 4) daß die Bewegung nicht von Wärmeunterschieden herrühren kann; 5) daß die Bewegung auch nicht von der Verdunstung herrührt. Es blieb Ihm daher Nichts übrig, als die Ursache in der Flüssigkeit an und für sich zu suchen und sie inneren, dem Flüssigkeitszustande eigenthümlichen Bewegungen zuzuschreiben. Diese Erklärung erhielt noch eine unmittelbare Bestätigung durch die von Wiener gemachte Beobachtung, daß die GröÙe der Bewegung in einer gewissen Weise von der GröÙe der Theilchen selbst abhängt. — Neuerdings hat S. Exner (1) die Versuche Wiener's erweitert. Unter den verschiedenen Einflüssen, welche Exner auf die Molecularbewegung auszuüben versuchte, sind es weder chemische noch mechanische, wie Druck, Erschütterung u. s. w., die irgend eine Beschleunigung oder Verlangsamung erzeugen. Nur durch Licht und Wärme läßt sie sich beschleunigen, und zwar auch in der Art, daß z. B. Glycerin, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen keine oder nahezu keine Molecularbewegung zeigt, eine solche bis zu 50° erwärmt deutlich erkennen lieÙ. Exner hat auch die Eigenschaften von Flüssigkeiten, in welchen feste Körpertheilchen suspendirt sind, untersucht. Die Ergebnisse Seiner Versuche fassen

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 116.

sich kurz in Folgendem zusammen : 1) Die Lebhaftigkeit der Molecularbewegung wird erhöht durch Licht und Wärme, und zwar sowohl durch strahlende als durch zugeleitete; 2) eine Folge der Molecularbewegung ist es, daß die Körpertheilchen in einer specifisch leichteren Flüssigkeit nicht nur nicht zu Boden sinken, sondern die Schwerkraft überwältigen, um sich gleichmäßig in der Flüssigkeit zu vertheilen; 3) die Geschwindigkeit dieser Vertheilung wird wie die Intensität der Molecularbewegung durch Licht und Wärme erhöht. — Es sei hier angefügt, daß Fr. Schulze (1) schon früher hervorgehoben hat, daß Substanzen von feinsten Zertheilung, besonders solche, welche unter dem Mikroscope amorph erscheinen und das Phänomen der Brown'schen Molecularbewegung darbieten, in reinem Wasser und manchen anderen Flüssigkeiten Tage, Wochen und Monate lang suspendirt bleiben, so daß die Flüssigkeit davon ein trübes, mindestens opalisirendes Ansehen hat. Durch Hinzufügen geringer Mengen einer Lösung von Alaun, Leim, Kalk, kohlen. Ammoniak, verschiedenen anderen Salzen, desgleichen Säuren u. s. w. treten die festen Körpertheilchen zu flockigen Aggregaten oder käsigem Gerinsel ähnlichen Massen zusammen und fallen nun mehr oder weniger schnell nieder, so daß die Flüssigkeit geklärt erscheint. An dem Niederschlage ist die Molecularbewegung verschwunden und die Theilchen zeigen sich unter dem Mikroscope zu Gruppen gehäuft. Bezüglich der Capillaritätsverhältnisse betreffender Flüssigkeiten fand Schulze die Thatsache, daß eine wässrige Lösung mehr oder weniger in dem Verhältnisse die Klärung begünstigt, wie dieselbe, in einem Capillarrohre durch Emporsaugen gehoben, bis zu einem Niveau sinkt, welches höher ist, als auf welches sie sich durch capillares Emporsteigen erhebt. Bei reinem Wasser, ebenso bei Lösungen, welche die Klärung nicht begünstigen, sind beiderlei Niveau's gleich und stimmen

Molecularbewegung von Flüssigkeiten und Sedimentärschichtungen.

Sedimentär- und Capillaritätserscheinungen.

(1) Pogg. Ann. CXXIX, 368; im Ausz. Zeitsch. Chem. 1867, 158.

annähernd mit demjenigen überein, bis zu welchem eine klärende Lösung sinkt, wenn sie in dem Capillarrohre durch Emporsaugen gehoben wird. Die Differenz der beiderlei Niveau's bei einer klärenden Lösung wächst im Allgemeinen mit Verminderung des Lumens der Capillarröhren.

Capillarität.

R. Reynolds (1) berichtet über ein neues, von Musculus, Valson und Cie. nach einem früher (2) mitgetheilten Princip construirtes und Liquometer genanntes Alkoholometer. Der wesentliche Bestandtheil desselben ist eine etwa 4 Zoll lange, in Grade abgetheilte Capillarröhre, welche mit ihrem einen Ende die Oberfläche der auf ihren Alkoholgehalt zu untersuchenden Flüssigkeit berührt. Der Punkt, an welchem die Flüssigkeitssäule in der Capillarröhre stehen bleibt, bezeichnet den Alkoholgehalt. Letzterer wird von dem Instrument nur bis zu 20 pC. angegeben; alkoholreichere Flüssigkeiten werden mit Wasser verdünnt. Ist die Temperatur eine andere als 15°, so müssen die Angaben des Liquometers nach einer mitgetheilten Tabelle berichtigt werden. Das Liquometer ist anwendbar für reine alkoholische Flüssigkeiten, wohl auch für leichte Weine, aber nicht für zuckerreiche Weine, Bier u. dgl.

Adhäsion von Flüssigkeiten an einander.

Ch. Tomlinson (3) hat im Anschluß an frühere (4) Beobachtungen die eigenthümlichen Formen untersucht, welche Tropfen von Kreosot annehmen, die auf reines Wasser, ferner auf Wasser, welches etwas Essigsäure, Alkohol, Aether oder Salze enthält und auf Wasser gebracht werden, welches mit einem Häutchen anderer Flüssigkeiten (wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Wintergrünöl, Bittermandelöl, Nufsöl und viele weitere) überzogen ist. Aus den Einzelbeobachtungen zieht Tomlinson unter

(1) Pharm. J. Trans. [2] IX, 171. — (2) Valson, Jahresber. über die Fortschritte der Physik von F. Zamminer f. 1857, 2; Musculus, Jahresber. f. 1864, 5. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIII, 401. — (4) Jahresber. f. 1864, 4.

anderen folgende Schlüsse : daß die Adhäsionskraft der Flüssigkeitsoberfläche mit steigender Temperatur abnimmt, was sich dadurch kund giebt, daß die Kreosotfigur sich entweder überhaupt nicht bildet oder von beträchtlich längerer Dauer ist; daß die Adhäsionskraft der Flüssigkeitsoberfläche vermindert wird durch Zusatz von kleinen Mengen löslicher Flüssigkeiten und löslicher fester Körper zu dem Wasser; daß die Adhäsionskraft der Flüssigkeitsoberfläche vermindert oder vernichtet wird durch ein Häutchen einiger anderen Flüssigkeiten; daß die Adhäsionskraft zwischen Wasser und einem Häutchen anderer Flüssigkeiten geschätzt werden kann durch den Zuwachs der Dauer der Kreosotfigur.

Adhäsion von
Flüssigkeiten
an einander.

J. S. Stas hat über die in dem Titel Seines Werks : „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse“ (1) bezeichneten Gegenstände umfassende und mit der größten Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen veröffentlicht. Ueber das in der Einleitung Gegebene wurde schon berichtet (2). Stas macht ferner in derselben gegenüber den Untersuchungen und der Annahme von Dumas (3), alle Atomgewichte seien Multipla von dem des Wasserstoffs durch 1,00 oder durch 0,50 oder durch 0,25, auf die Unsicherheit der ersten aufmerksam und bemerkt weiter : Damit man als bewiesen betrachten könne, daß gewisse Atomgewichte Multipla von 0,25 sind, müsse in der durch den Versuch gefundenen Zahl für das Atomgewicht die zweite Decimale constant sein; verfare man anders, so leite man das Gesetz aus der Hypothese und nicht aus dem Versuch ab;

Allgemeine
theoretisch-chemische
Untersuchungen.
Chemische
Proportionen
und Atomgewichte.

(1) Uebersetzt von L. Aronstein (Leipzig 1867); die Resultate im Anhang : Zeitschr. anal. Chem. VII, 160; ferner theilweise Zeitschr. Chem. 1866, 522; Bull. soc. chim. [2] VI, 298; N. Arch. ph. nat. XXIV, 871; Phil. Mag. [4] XXXIII, 187; Chem. News XIV, 205, 218, 229, 241; XV, 1, 255, 307. — (2) Jahresber. f. 1865, 15. — (3) Jahresber. f. 1857, 30; f. 1858, 18; f. 1859, 1.

der Beweis der Prout'schen Hypothese, welcher Demjenigen zufalle, der sie als eine Naturwahrheit hinstelle, werde um so schwieriger, je kleiner man die Einheit nehme.

— Stas gliedert sein Werk in drei Abhandlungen. In der ersten Abhandlung giebt Er die Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, deren erster Theil über die Constanz der Zusammensetzung der sogenannten beständigen Verbindungen, und deren zweiter Theil über die Veränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Elemente, welche die chemischen Verbindungen bilden, handelt. Aus den in der ersten Abhandlung niedergelegten Versuchsergebnissen zieht Stas — nachdem Er in der ersten Theil gezeigt hat, daß in den Grenzen, die Er einhalten mußte, um den Versuch möglich zu machen, die Temperatur keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Chlorammoniums und auf die Zusammensetzung des Chlorsilbers ausübt, und weiter, daß der Druck ohne irgend einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Chlorammoniums ist — folgende Schlüsse: Jods., broms. und chlors. Silber können in Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber durch schweflige Säure übergeführt werden, ohne daß eine noch so geringe Menge von Jod, Brom, Chlor und Silber frei wird. Die Uebereinstimmung der bei der Umwandlung dieser drei ternären Verbindungen in binäre Verbindungen erhaltenen Resultate zeigt die Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Elemente, welche sie zusammensetzen. Eben so ist, und so weit es nöthig war einen solchen Beweis zu führen, die Constanz der Zusammensetzung eines dieser binären Körper bewiesen. Aus der Verbindung dieser zwei Reihen von Thatfachen folgt nothwendig, daß die Körper sich in absolut festen und unveränderlichen Verhältnissen mit einander verbinden, daß diese Verhältnisse wirkliche *Constanten* sind und daß die Gesetze der chemischen Proportionen, die der atomistischen Hypothese als experimentelle Basis dienten, mathematische Gesetze sind, wie das die Chemiker seit beinahe einem halben Jahrhundert angenom-

Chemische
Proportionen.
neu.

men haben. Es läßt sich daher mit vollem Recht der Schluss ziehen, daß die *unter normalen Bildungsbedingungen* dargestellten zusammengesetzten Verbindungen *nothwendigerweise* ihre Elemente *genau* in den Verhältnissen dieser Constanten enthalten müssen. — In der zweiten Abhandlung giebt Stas die Untersuchungen über die Atomgewichte (1) des Silbers, des Jods, des Broms, des Chlors und des Schwefels, ausgeführt um zu constatiren, ob das Atomgewicht des Silbers sich bei der Bestimmung mittelst dieser verschiedenen Körper gleich groß ergibt und ob diese Atomgewichte mit der Prout'schen Hypothese übereinstimmen. Aus den in dieser Abhandlung niedergelegten Versuchsergebnissen zieht Stas folgende Schlüsse. Für das Atomgewicht des Silbers ergeben sich folgende Zahlen:

Atomgewichte:

des Silbers.

	I.	II.	III.	Mittel
Aus der Synthese des Jodsilbers und der Analyse des jods. Silbers	107,918	107,950	107,917	107,928
Aus der Synthese des Bromsilbers und der Analyse des broms. Silbers	107,905	107,937	—	107,921
Aus der Synthese des Chlorsilbers und der Analyse des chlors. Silbers	107,929	107,947	—	107,937.

Die sieben Atomgewichtsbestimmungen mit drei verschiedenen Körpern nach von einander unabhängigen Methoden ausgeführt gaben als allgemeines Mittel 107,929. Die Zahlen, aus welchen diese Mittelzahlen abgeleitet sind, zeigen eine beinahe für alle gleich große Abweichung unter einander; diese Abweichung rührt unfehlbar von dem unvermeidlichen Beobachtungsfehler her. Man kann deshalb alle diese Zahlen als identisch, das Atomgewicht des Silbers, hergeleitet aus den Verbindungen, die dieser Körper mit dem Jod, dem Brom und dem Chlor bildet, als unveränderlich dasselbe betrachten. Vergleicht man das mittlere Atomgewicht und die äußersten Zahlen mit den aus anderen, theils von Marignac theils von Stas ausgeführten, Bestimmungen hergeleiteten Resultaten, so hat man:

(1) Alle Gewichtsangaben gelten für den leeren Raum.

Atomge-
wichte :

1848 fand Marignac aus der Synthese des Chlorsilbers und der Analyse des chloresauren Silbers	107,915
Indem Er das Silber mit dem Chlor durch Chlorkalium und chlors. Kalium verband, erhielt Er das Mittel	107,920
Zwei Jahre später führte Ihn die Analyse von Silbersalzen mit organischen Substanzen zu	107,950
Das Mittel aus diesen Zahlen ist	107,928.
Aus Stas' (1) 1860 publicirten Untersuchungen folgt, daß man, wenn man das Silber mit dem Chlor vermittelt des Chlorkaliums und des chlors. Kaliums, in Verbin- dung bringt, erhält	107,943
Die Synthese des Schwefelsilbers und des schwefels. Silbers haben Stas ergeben	107,920
Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist . . .	107,931.

Die drei Mittelzahlen : 1) 107,928 (Marignac);
2) 107,931 (Stas); 3) 107,929 (Stas) sind also identisch.
Nach Vorstehendem ist mithin das Atomgewicht des Silbers,
nach verschiedenen Methoden und vermittelt verschiedener
Körper bestimmt, eine wirkliche Constante und diese Con-
stante = 107,93, wenn man den Sauerstoff = 16,00 an-
nimmt. — Bestimmt man das Atomgewicht des Chlors, des
Broms, des Jods und des Schwefels mit Hülfe der Zahlen,
welche zur Bestimmung der Constante des Silbers gedient
haben, so kommt man zu folgenden Resultaten :

des Chlors,

Was das *Chlor* betrifft :

Fand Marignac nach zwei verschiedenen Methoden .	85,455
Stas' 1860 publicirte Synthesen und Analysen leiteten zu	85,460
Die Analysen des chloresauren Silbers und die Synthesen des Chlorsilbers zu	85,458
Im Mittel	85,457.

des Broms,

Was das *Brom* betrifft :

1848 fand Marignac durch die Synthese des Bromsilbers	79,945
Indem Er Bromkalium mit dem Silber in Verbindung brachte fand Er	79,968
Aus den Synthesen des Bromsilbers und den Analysen des broms. Silbers leitet Stas ab	79,940
Im Mittel	79,951.

(1) Jahresber. f. 1860, 1.

Was das Jod betrifft :

Marignac erhielt durch die Synthese des Jodsilbers .	126,840	Atomgewichte : des Jods,
Indem Er das Silber mit dem Jodkalium in Verbindung brachte erhielt Er	126,847	
Aus Stas' Synthesen des Jodsilbers und Analyse des jods. Silbers leitet sich ab	126,857	
Im Mittel	126,848.	

Was den Schwefel betrifft :

Aus Stas' Synthesen des Schwefelsilbers und Analyse des schwefels. Silbers leitet sich ab	32,074.	des Schwefels,
--	---------	----------------

Die mit so einfachen Mitteln ausgeführten Untersuchungen Marignac's führen also absolut, was das Atomgewicht des Chlors, Broms, Jods und Silbers betrifft, zu demselben Resultat wie die eigenen Untersuchungen von Stas, bei denen Dieser oft sehr complicirt verfahren mußte, um Fehlerquellen zu vermeiden und Einwürfen gegen die Resultate zuvorkommen. — In der dritten Abhandlung giebt Stas die Untersuchungen zur Bestimmung und Controle der Atomgewichte des Stickstoffs, des Broms, des Chlors, des Silbers, des Lithiums, des Kaliums, des Natriums und des Blei's. Aus den Synthesen des salpeters. Blei's leitet sich, wenn man den Sauerstoff = 16,00 annimmt, unter Benutzung des für den Stickstoff gefundenen Atomgewichts 14,044 das Atomgewicht des Blei's ab im Mittel zu 206,918; aus den Synthesen des schwefels. Blei's leitet sich, wenn man den Sauerstoff = 16,00 annimmt, unter Benutzung des für den Schwefel gefundenen Atomgewichts 32,0742 das Atomgewicht des Blei's ab zu 206,934. Für die übrigen Elemente sind die durch Umwandlung der Chlorverbindungen der Alkalimetalle in salpeters. Salze abgeleiteten und controlirten Atomgewichte bereits früher (1) mitgetheilt worden, wobei aber für das Atomgewicht des Kaliums die Ergebnisse der das Ende der dritten Abhandlung bildenden Bestimmung des Verhältnisses zwischen Bromkalium und Silber mitberücksichtigt sind.

(1) Jahresber. f. 1865, 16.

Atom-
mechanik.

G. Hinrichs (1) hat die Umrissse eines Versuchs gegeben, die heutige Chemie in eine Mechanik der Atome zu gestalten. Derselbe legt hierfür die Hypothese zu Grunde, daß die chemischen Elemente aus einem einzigen Grundstoff, dem Pantogen, gebildet seien, dessen untereinander gleiche, als materielle Punkte zu betrachtende Atome Er Panatome nennt. Drei dieser Panatome bilden ein regelmäßiges Dreieck, denn dieses stellt die Figur des stabilen Gleichgewichts dreier gleichen Punkte dar; durch Hinzutritt weiterer Panatome entstehen ebene, in regelmäßige Dreiecke theilbare Figuren. Vier Panatome können ein Quadrat (2) bilden; durch Hinzutritt weiterer Panatome entstehen ebene rechtwinkelige, in Quadrate theilbare Figuren. Indem solche Panatomplatten sich vertical über einander lagern, entstehen Prismen als die Atome der Elemente. Die Elemente, welche aus in regelmäßige Dreiecke theilbaren Panatomplatten gebildet sind, nennt Hinrichs Trigonöide (Metalloide). Die Gesamtsumme der

(1) „Atommechanik“ betitelte, deutsche, in 100 Exemplaren an verschiedene Universitäten, gelehrte Gesellschaften und einzelne Vertreter der Wissenschaft abgesandte Druckschrift, von welcher der Verfasser weiter ein französisches Résumé in 2500 Exemplaren vertheilte. — (2) Wir machen hier darauf aufmerksam, daß das stabile Gleichgewicht von vier materiellen gleichartigen Punkten nur durch das regelmäßige Tetraëder gegeben ist und ein labiles Gleichgewicht bei eintretender Bewegung nicht behauptet werden kann. In Uebereinstimmung hiermit läßt auch Hinrichs in der Folge (vgl. S. 22) ein Stickstoffatom mit 3 Wasserstoffatomen eine grade regelmäßige dreiseitige Pyramide bilden, dessen Spitze das Stickstoffatom ist und dessen gleichseitiges Grunddreieck die drei gleichartigen Wasserstoffatome ausmachen. Ersetzt man nun das Atom an der Spitze durch ein mit den drei übrigen gleichartiges, so muß jedes der vier Atome zu den drei übrigen in genau gleiche Lage kommen, d. h. es entsteht das reguläre Tetraëder, ein besonderer, der regelmäßige, Fall der geraden regelmäßigen dreiseitigen Pyramide. Mit welchem Recht aber läßt Hinrichs die mechanischen Gesetze, welche Er als für Element-Atome giltig anerkennt und eben so nach Obigem anerkannte, als es sich um drei Panatome handelte, außer Acht, wenn vier und mehr Panatome in Betracht kommen?

A. N.

Panatome im Elementatom giebt das Atomgewicht, Atogramm, eines Elements, und dieses wird demnach erhalten durch Multiplication der Zahl der eine Panatomplatte zusammensetzenden Panatome mit der Zahl der das Elementatom bildenden Platten. So z. B. bildet sich ein regelmäßiges Sechseck aus sieben Panatomen (sechs an den Ecken, eines in der Mitte); vier solcher Sechsecke übereinander gelegt geben ein hexagonales Prisma von $4 \cdot 7 = 28$ Panatomen; es ist dies das Atom des Stickstoffs mit dem Atogramm 28. Da ferner das Wasserstoffatom aus zwei Panatomen besteht, so ist überhaupt das stets durch eine ganze Zahl ausgedrückte Atogramm das Doppelte des Atomgewichts (1) der neueren Chemie. Hinrichs construirt in der angedeuteten Weise die Atome sämtlicher Elemente. Die Atomicität (Werthigkeit) der Elementatome ist durch die Form der Panatomplatten bestimmt. So liegt den Phosphoiden (N, P, As, Sb, Bi) das Sechseck und im Besonderen dem Stickstoff, wie vorhin gezeigt wurde, das aus sieben Panatomen gebildete regelmäßige Sechseck zu Grunde, welches sich in drei Rhomben auflösen läßt, in deren Schwerpunkten (2) sich drei Wasserstoffatome anlagern können. Indem die Längsrichtungen dieser drei Wasserstoffatome sich untereinander und mit derjenigen des Stickstoffatoms parallel legen, beanspruchen die drei Wasserstoffatome keine größere Breite als die Panatomplatte des Stickstoffs; man hat zwei

(1) Vgl. die hieraus bezüglich der Atomgewichte der neueren Chemie sich ergebenden Folgerungen mit den Versuchsergebnissen von Stas, S. 15. — (2) Wir erlauben uns hierzu die Bemerkung, daß von den sieben Panatomen der regelmäßig sechseckigen Panatomplatte eines, nämlich das mittlere, den gemeinsamen Eckpunkt aller drei Rhomben, drei die gemeinsamen Eckpunkte je zweier Rhomben bilden und die drei übrigen nur je einem Rhombus angehören. • Legt man mithin die Anziehungsmittelpunkte in die Schwerpunkte der drei Rhomben, so schreibt man einem jeden der drei vorhererwähnten die doppelte, dem zuerst erwähnten mittleren die dreifache Wirkung zu, was offenbar unzulässig ist, da nach der Grundvoraussetzung Hinrichs' die einzelnen Panatome ganz gleichartig sind.

Atom-
mechanik.

Volume Ammoniak. Da die drei Wasserstoffatome unter einander ganz gleich sind, so haben sie gegenseitig und zu dem Stickstoffatom ganz gleiche Stellung; sie selbst bilden also ein regelmäßiges Dreieck, über dessen Schwerpunkt und Mittelpunkt sich das Stickstoffatom befindet. Die gegenseitige Lage der Atome im Typus Ammoniak ist durch eine gerade regelmäßige dreiseitige Pyramide bezeichnet, im Typus Salzsäure durch eine gerade Linie, im Typus Wasser durch ein gleichschenkeliges Dreieck, im Typus Sumpfgas durch eine gerade regelmäßige vierseitige Pyramide. Für ternäre Verbindungen führt Hinrichs die Doppelpyramide als die Lagerung der Atome bezeichnend auf. Die organischen Reihen entstehen nach Hinrichs, indem sich mehrere Kohlenstoffatome parallel nebeneinander zu einer Reihe zusammenstellen. — Hinrichs betrachtet ferner die physikalischen Eigenschaften — wie Raumerfüllung, Schmelz- und Siedepunkte, Lichtbrechung, Spectrallinien — und die morphologischen Eigenschaften oder die Krystallformen chemischer Verbindungen nebst den physikalischen Eigenschaften der Krystalle. — Wir können hier um so weniger auf das Einzelne eingehen, als Hinrichs selbst auf 43 enggeschriebenen Seiten großen Formats nach eigenem Geständnis (1) nur das Programm der Atommechanik vorlegen konnte und in einem Privatbriefe den Leser ersucht, durch eigenes Nachdenken die großen Lücken auszufüllen. — Hervorgehoben sei noch, daß manche der von Hinrichs ausgesprochenen Sätze unabhängig von Seiner Annahme eines Pantogens sind. So wird z. B. die Ansicht, daß die Verbindungswärme in der von den Atomen bei ihrer Annäherung gewonnenen lebendigen Kraft ihre Quelle habe, wohl Allen eigen (2) sein, welche mit

(1) *Resumé français.* — (2) Dieselbe findet sich z. B. in allgemeinfasslicher Form dargestellt in: „die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung“ von John Tyndall, deutsche Ausgabe (1867) nach der zweiten Auflage des Originals durch H. Helmholtz und G. Wiedemann, S. 59, 67.

dem gegenwärtigen Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie vertraut sind. Eben so läßt sich die oben angedeutete räumliche Darstellung der chemischen Typen leicht und ohne Nachtheil ganz der Hypothese des Pantogens entkleiden und dann ist auch der grofse Abschnitt (S. 27 bis 42) über morphologische Eigenschaften (1) unabhängig von dieser Hypothese (2).

A. Naquet (3) giebt einen kritischen Bericht über zwei Vorlesungen, welche Deville vor der *Société chimique* über Affinität gehalten hat. Affinität.

P. Kremers (4) stellt unter Zugrundelegung des von ihm beschriebenen Körpernetzes (5) Betrachtungen an über die Temperaturgrenzen der Affinität der Verbindungen erster Ordnung.

A. Vernon Harcourt (6) hat die Resultate Seiner Untersuchungen (7) über den Betrag chemischer Umsetzungen unter verschiedenen Bedingungen, und zwar bezüglich der Einwirkung von Uebermangansäure auf Oxalsäure und von Wasserstoffhyperoxyd auf Jodwasserstoff in einer ausführlicheren Abhandlung dargelegt. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind in folgenden Zusammenstellungen mit-

(1) Da Hinrichs in seinem Resumé behauptet, daß dieser Abschnitt die erste mechanische Theorie der Krystallformen gebe, so erlauben wir uns dem gegenüber zu verweisen auf: Chr. Wiener in „Die Grundzüge der Weltordnung von Chr. Wiener (1863)“ und in „Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle von A. Knop (1867)“ S. 18 (vgl. S. 1 dies. Ber.), und auf Bemerkungen von J. D. Dana (Sill. Am. J. [2] XLV, 102). — (2) Gewifs würde Hinrichs den Vorurtheilen, welche Er bezüglich Seiner Arbeit befürchtet, am Besten dadurch vorgebeugt haben, wenn Er die von Seiner Annahme eines Pantogens nicht bedingten Theile derselben auch selbstständig dargestellt hätte, anstatt die Hypothese des Pantogens als scheinbare *conditio sine qua non* für alles Folgende voranzustellen. Denn mit dem Endziel Hinrichs', die Chemie in eine Mechanik der Atome zu gestalten, wird man wohl allgemein einverstanden sein, wenn man auch über die Wege, auf welchen dieses Ziel zu erstreben ist, verschiedener Ansicht sein kann. A. N. — (3) Lab. 1867, 63, 327. — (4) Pogg. Ann. CXXXII, 551. — (5) Jahresber. f. 1863, 13. — (6) Chem. Soc. J. [2] V, 460. — (7) Jahresber. f. 1864, 9; f. 1866, 10.

Ammoniak. getheilt, bezüglich der Besprechung derselben müssen wir jedoch des Näheren auf die Abhandlung verweisen.

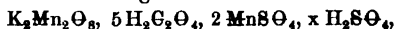
1) Einwirkung von Uebermangansäure auf Oxalsäure.

Umsetzungsleichung :



A. Abänderung der Schwefelsäuremengen.

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :

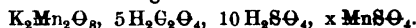


Wirkliches Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm.; Volum der Lösung 330 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 4 Minuten :

Schwefelsäuremolecile	2	4	6	8	10	12	14	16	22
Procentth. der Zersetzung	21,8	36,0	51,1	63,5	71,6	77,4	82,4	85,7	92,3

B. Abänderung der Mengen von schwefels. Manganoxydul.

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :



Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm.; Volum der Lösung 330 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 4 Minuten :

Molecile von schwefels. Man- ganoxydul	0,0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25	2,5	2,75	3,0	4,0	5,0	10,0
Procentth. der Zersetzung	0,8	2,8	4,7	6,1	9,7	13,6	21,6	47,7	70,1	79,4	82,9	84,0	84,6	85,1	85,3	85,8

C. Abänderung der Oxalsäuremengen.

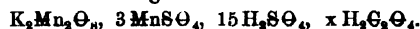
Relative Gewichte der angewandten Substanzen :



Gewicht des übermangans. Kalis 0,015 Grm.; Volum der Lösung 100 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 3 Minuten :

Oxalsäure- molecile	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	15	20	30	50	100
Procentth. der Zersetzung	0,0	17,8	28,5	35,3	39,8	43,5	62,1	35,7	12,2	8,0	7,6	6,9	6,7	7,4	7,7	12,0	18,2

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :



Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm.; Volum der Lösung 100 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 3 Minuten :

Oxalsäure- molecile	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	30
Procentth. der Zersetzung	0,0	20,5	42,3	62,9	77,8	87,4	91,7	84,8	61,6	26,4	17,0	13,4	11,8	9,7	8,7	9,0

D. Aenderung der Mengen des übermangans. Salzes.

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :



Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm; Volum der Lösung 200 CC.; Ausmitt.
Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs x Minuten :

Dauer des Versuchs	2	5	8	11	14	17	27	31	35	44	47	53	61	68
Oxydirender Rückstand	94,8	87,9	81,3	74,9	68,7	64,0	49,3	44,0	39,1	31,6	28,3	24,2	20,2	17,0

Es bilden die nach gleichmäßig wachsenden Zeiten vorhandenen Rückstände eine geometrische Reihe, und es läßt sich nachweisen, daß diese Beziehung stattfinden muß, wenn der Betrag der in irgend einem Moment stattfindenden Umsetzung proportional ist dem oxydirenden Rückstand.

2) Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Jodwasserstoff.

Umsetzungsgleichung : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$.

A. Abänderung der Mengen von Wasserstoffhyperoxyd.

Dem früher (1) Mitgetheilten reihen wir folgende Versuchsergebnisse an, für welche die Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure ersetzt war :

Betrag des vorhandenen Hyperoxyds	20,95	19,95	18,95	17,95	16,95	15,95	14,95	13,95	12,95	11,95	10,95	9,95
Zeit vom Beginn an, in Min.	0,00	4,57	9,37	14,5	19,87	25,57	31,68	38,20	45,23	52,82	61,12	70,15
Zeitintervall für gleichen Betrag der chemischen Umsetzung		4,57	4,80	5,13	5,37	5,70	6,11	6,52	7,03	7,59	8,30	9,03

Betrag des vorhandenen Hyperoxyds	8,95	7,95	6,95	5,95	4,95	3,95	2,95	1,95	0,95
Zeit vom Beginn an, in Min.	80,08	91,27	103,88	118,50	135,85	157,00	184,53	223,45	291,18
Zeitintervall für gleichen Betrag der chemischen Umsetzung	9,93	11,19	12,61	14,62	17,35	21,15	27,53	38,92	67,73

Der Betrag der in irgend einem Moment stattfindenden Umsetzung ist dem Betrag des in der Lösung enthaltenen Hyperoxyds proportional (2).

(1) Jahresber. f. 1866, 10. — (2) Bezüglich des Berechnungsverfahrens, welches die Uebereinstimmung dieses Satzes mit den Versuchsergebnissen darthut, verweist Harcourt auf Esson, Philosophical Transactions, 1866, 123.

B. *Abänderung der Menge des Jodkaliums.*

Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten ebenfalls zu dem Ergebniss, daß der Betrag der in irgend einem Moment in der Lösung stattfindenden Umsetzung sich unter sonst gleichen Umständen direct mit der Jodidmenge ändert.

Affinität und
Bewegungszustände der
Atome.

L. Pfaundler (1) hat mit Zugrundelegung der von Clausius (2) gelieferten Theorie der Aggregatzustände und in consequenter Nachbildung der Verdampfungstheorie Desselben nicht sowohl eine Theorie der Dissociationsercheinungen (3) aufgestellt, sondern auch eine Theorie der Gleichgewichtszustände zwischen reciproken Reactionen, eine Erklärung der Massenwirkung, eine Betrachtung der doppelten Wahlverwandtschaft gegeben, und in letzterer Hinsicht das Verhältniß der von Ihm vorgeschlagenen Hypothese zu der seither fast unbeachteten, gelegentlich der Theorie der Aetherbildung von Williamson (4) dargelegten Hypothese über den fortwährenden Austausch der Elemente erörtert. Pfaundler zeigt, daß die Art der Zersetzung aufser von den Affinitäten auch noch von einer anderen Ursache, dem Bewegungszustande, abhängig sein muß, und daß deshalb auch solche Reactionen eintreten können, welche den Affinitäten entgegen zu wirken scheinen (reciproke Reactionen). Wir empfehlen das Studium der Originalabhandlung, die eine bedeutende Kürzung nicht wohl zuläßt.

Geschwindigkeit der
Atombewegung.

A. Naumann (5) hat im Anschluß an die Ergebnisse Seiner Arbeit über spec. Wärme der Gase (6) und mit Benutzung des von R. Clausius (7) für die mittlere (8)

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 55; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 573.
— (2) Jahresber. über die Fortschritte der Physik von F. Zamminer, f. 1857, 39, 40. — (3) Vgl. diesen Bericht bei Dissociation. — (4) Jahresber. f. 1851, 510. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 284; Phil. Mag. [4] XXXIV, 373. — (6) Dies. Bericht bei spec. Wärme. — (7) Jahresber. f. Physik von F. Zamminer f. 1857, 36; Pogg. Ann. C, 377. — (8) Vgl. bezüglich dieses Begriffs Pogg. Ann. C, 372.

Geschwindigkeit der Gasmolecüle entwickelten Ausdrucks die mittlere Geschwindigkeit der Bewegung der Atome innerhalb des Molecöls berechnet. Bezeichnet N das Atomgewicht irgend eines einfachen Körpers, bezogen auf das des Wasserstoffs = 1, so ergibt sich für die Geschwindigkeit eines Atoms desselben in gasförmigen Verbindungen

bei t^0 die Gleichung $v_t = 0,8165 \cdot 485^m \sqrt{\frac{274,6 + t}{274,6 \cdot 0,0692 N}}$
welche für 0^0 übergeht in $v_0 = \frac{1506^m}{\sqrt{N}}$.

P. J. van Kerckhoff (1) stimmt in Betrachtungen über Atomicität (2) und Affinität der Ansicht bei, daß dasselbe Radical gesättigte Verbindungen bilden kann, in welchen seine Atomicität nicht nothwendig dieselbe ist; so sei das Antimon in $SbCl_5$ fünfatomig, in SbJ_3 dreiatomig. Zur Erklärung verwickelterer Verbindungen nimmt Derselbe Affinitätsrückstände in sich verbindenden Molecülen an. So wird nach Ihm die Affinität von Pt durch Cl_4 nicht vollständig erschöpft, wiewohl der Rest nicht hinreicht, um sich zweier neuen Affinitäten zu bemächtigen; eben so ist im KCl der Affinität des einen der Radicale durch diejenige des anderen nicht vollständig genügt. Indem nun der Affinitätsrückstand des $PtCl_4$ dem zweifachen des KCl entspricht, erklärt sich die Verbindung $2 KCl, PtCl_4$. Eine gemeinschaftliche Mafseinheit für die Molecularverbindungen werde sich, in ähnlicher Weise wie die einatomigen Atome die Mafseinheit für Atomverbindungen sind, wahrscheinlich auffinden lassen. Die chemische Affinität faßt Kerckhoff als potentielle Energie (Arbeitsvorrath) auf (3).

W. Gibbs (4) erinnert daran, daß Kekulé (5) die Unveränderlichkeit der ursprünglichen oder wesentlichen Atomicität eines Elements behauptet, während Wurtz (6)

(1) Arch. néerland. I, 68. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 9 ff. — (3) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1865, 47 und H. W. Schröder van der Kolk in diesem Bericht unter Wärmewirkungen u. s. w. — (4) Sil. Am. J. [2] XLIV, 409. — (5) Jahresber. f. 1864, 10. — (6) Jahresber. f. 1864, 12.

Atomicität. und Frankland mehr als eine Sättigungsstufe einem Elemente zuschreiben; daß nach Kekulé's Anschauung Phosphorchlorid eine Molecularverbindung ($P^{III}Cl_3 + Cl_2$) ist, während nach der letzteren es eine atomistische Verbindung (P^VCl_5) darstellt; daß aber alle Chemiker der Ansicht zu sein scheinen, Krystallwasser befinde sich in molecularer und nicht in atomistischer Verbindung, und daß demnach die Grenze zwischen molecularen und atomistischen Verbindungen eine rein willkürliche sei. Gibbs selbst hält die Annahme einer besonderen Klasse von Molecularverbindungen für unnöthig und stellt, um alle Verbindungen als wesentlich atomistische betrachten zu können, folgende Voraussetzungen auf, von welchen Er aber keine als neu ausgiebt: 1) die Elemente zerfallen in zwei Klassen: in solche, deren ursprüngliche Atomicität durch ungerade, und in solche, deren Atomicität durch gerade Zahlen bezeichnet wird; 2) die Atomicitäten sind veränderlich und es läßt sich in keinem Falle ein Maximum oder eine Grenze angeben. Ein Element der ersten Klasse kann demnach 1-, 3-, 5- u. s. w. atomig, ein Element der zweiten Klasse 2-, 4-, 6- u. s. w. atomig sein; 3) in der Verbindung eines Elements mit sich selbst oder mit einem anderen Element verschwindet eine gewisse Zahl der Einheiten der Atomicität und die Atomicität der entstehenden Verbindung ist als eine secundäre zu bezeichnen. Es liegt nahe, daß vorstehende Voraussetzungen nicht nur ausreichen, alle jemals als molecular betrachtet Verbindungen jetzt als atomistische darzustellen, wie Gibbs an zahlreichen Beispielen zeigt, sondern auch dieß in der mannigfachsten Weise gestatten. — Bezüglich des Krystallwassers sei erwähnt, daß Gibbs in dem Wasser den Sauerstoff als vieratomig, das Wasser selbst und so auch jede beliebige Zahl der unter sich verbundenen Wasseratome in einer gegebenen Verbindung als schwach zweiatomig annimmt.

Allotropie.

P. J. van Kerckhoff (1) weist darauf hin, daß,

(1) Arch. néerland. II, 280.

wenn die Gruppen E_2 , E_3 , E_4 sowohl das Atom der drei allotropischen Zustände des Kohlenstoffs, als auch deren Molecül bilden (für Quecksilber, Cadmium und Zink seien ja Atomgewicht und Moleculargewicht auch identisch), man eine befriedigende Annäherung an das Gesetz von Dulong und Petit erhalte, wonach für die festen und flüssigen Elemente das Product des Atomgewichts durch die spec. Wärme constant und im Mittel = 6,4 ist (1) :

	Atomgewicht	spec. Wärme	Product
Amorpher Kohlenstoff . . . E_2	24	0,2608	6,26
Graphit E_3	36	0,2000	7,20
Diamant E_4	48	0,147	7,05

J. W. Gunning (2) macht nach allgemeinen und geschichtlichen Bemerkungen über die Bedeutung der Molecularformeln auf die Vortheile aufmerksam, welche insbesondere in Hinsicht auf abnorme Dampfdichten eine Verdoppelung der gebräuchlichen Molecularformeln bieten würde, weist aber zugleich auf die entgegenstehenden Bedenken hin.

B. C. Brodie (3) hat die Entwicklung einer neuen chemischen Theorie begonnen, welche den Anspruch erhebt, im Gegensatz zu der Atomtheorie zu stehen. Diese Theorie schließt die Annahme in sich, daß einige unzerlegte Körper (Elemente) Verbindungen seien eines bekannten mit gewissen unbekannten Elementen, und sie faßt die bekannten Elemente selbst als das Ergebnis zum Theil einer, zum Theil, wie auch alle übrigen chemischen Substanzen, mehrerer an der „Volumeinheit“ vorzunehmenden gleichartigen oder ungleichartigen „Operationen“ auf. Es knüpft sich an diese Theorie eine neue Bezeichnungsweise der chemischen Verbindungen. Zu Brodie's Theorie haben bei der Discussion a. a. O. niedergelegte mündliche Bemerkungen gemacht : Frankland, Clerk Maxwell,

(1) Vgl. H. Kopp, Jahresber. f. 1864, 87 ff.; — (2) Scheikundige Bijdragen, I. 1. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XV, 136; Chem. News XV, 235.

Neue
chemische
Theorie.

Stokes, Wanklyn, Odling, Brayley, Foster, Williamson. Weiter haben dieselbe Ihrer Beurtheilung unterworfen: W. Stanley Jevons (1), welchem Brodie (2) antwortet, worauf Jevons (3) replicirt und erklärt, daß in den neuen Symbolen Brodie's Nichts enthalten sei, was zugleich neu und wahr wäre; Williamson (4); Odling (5); F. O. Ward (6); A. Crum Brown (7); Kekulé (8); F. Gregory (9).

Bestimmung
des sp. Gew.
fester Körper.

Gentilé (10) hat ein Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts mitgetheilt, nach welchem in ein bis zu einer Marke mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß von bekanntem Gewicht so viel von dem auf sein spec. Gewicht zu untersuchenden Körper eingeführt wird, bis die Flüssigkeit zu einer zweiten, einem Volumzuwachs von 1 CC. entsprechenden Marke emporgestiegen ist; die Gewichtszunahme in Grammen stellt dann das spec. Gewicht dar. Das Gefäß kann aufrecht auf die Wagschale gestellt werden und ist da, wo die Marken sich befinden, zur Erzielung größserer Genauigkeit verengt. Die Flüssigkeit ist je nach Umständen Wasser, Alkohol, Aether (11).

Bestimmung
des sp. Gew.
von Flüssig-
keiten und
festen
Körpern.

J. Serra-Carpi (12) hat ein Pendel construirt, welches die Bestimmung des spec. Gewichts fast aller Flüssigkeiten und näher bezeichneter Klassen fester Körper gestattet. Der Schwingungsmittelpunkt befindet sich zwischen zwei Linsen, von welchen die am oberen Ende der Stange befindliche für Flüssigkeiten ein Gefäß von passenden Dimensionen darstellt. Das Verfahren beruht

(1) Laborat. I, 220. — (2) Das. 233. — (3) Das. 256. — (4) Chem. News XVI, 39; Lab. I, 230. — (5) Das. 232. — (6) Chem. News XVI, 39. — (7) Phil Mag. [4] XXXIV, 129. — (8) Lab. I, 303; Sill. Am. J. XLIV, 270. — (9) Edinburgh Philosophical Transactions XIV, 212. — (10) J. pharm. [4] V, 401; Zeitschr. anal. Chem. VII, 81. — (11) Vgl. Jahresber. f. 1858, 5; f. 1862, 3. — (12) Compt. rend. LXIV, 659.

darauf, daß die Formeln für das zusammengesetzte Pendel auch die Dichte der es zusammensetzenden Theile enthalten.

W. M. Watts (1) hat ein auf dem Gay-Lussac'schen Princip beruhendes Verfahren zur Dampfdichtebestimmung angegeben, welches bei großer Genauigkeit bis zu 300° anwendbar ist und eine Reihe von Bestimmungen bei steigenden Temperaturen mit derselben Substanz auszuführen gestattet. Anstatt der graduirten Röhre von Gay-Lussac wird eine Glaskugel von 150 bis 200 CC. Inhalt benutzt, durch deren Hals ein aus einer Glasröhre gefertigter eingeriebener Hohlstöpsel bis auf den Boden reicht und an seinem oberen, etwa 40^{mm} über den Hals hervorragenden Ende umgebogen ist. Die Kugel wird bis zu einer Marke am Hals mit trockenem Quecksilber gefüllt und das am besten offene, in eine Capillarröhre ausgezogene, die Substanz enthaltende Röhrchen mit dem Stöpsel in das Quecksilber hinabgedrückt. Die ganze Vorrichtung wird dann mittelst eines geeigneten Halters, der den Stöpsel fest in den Hals der auf einem Drahttring aufsitzenden Kugel drückt, in ein Oel- oder Paraffinbad eingetaucht, dessen Temperatur vor der Ablesung während einiger Minuten constant sein muß oder nur sehr langsam steigen darf. Indem die Substanz sich in Dampf verwandelt, tritt Quecksilber durch den Hohlstöpsel aus, welches gesammelt und gewogen wird. — Für jede Kugel ermittelt man einmal den Inhalt durch Wägen des Quecksilbers, welches sie und der Hohlstöpsel bei einer bestimmten Temperatur faßt, ferner das Gewicht des Quecksilbers, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Kugel bis an die Marke am Hals füllt. Man kann dann aus dem Gewicht des ausgetretenen Quecksilbers das Volum des Dampfes berechnen. Dieses bezieht sich auf einen Druck, der um die in dem

Bestimmung
des sp. Gew.
von Dämpfen.

(1) Lab. I, 225; im Ausz. Zeitsch. Chem. 1867, 481; Zeitschr. anal. Chem. VII, 82; Bull. soc. chim. [2] IX, 46.

Bestimmung
des sp. Gew.
von Dämpfen.

Hohlstöpsel herausragende Quecksilbersäule größer ist als der Luftdruck. Um die nöthige Berichtigung zu bestimmen, werden nach einander bestimmte Gewichte von Quecksilber in die Kugel gebracht und der Abstand der Quecksilberoberfläche von dem Ende der Röhre gemessen. So erhält man Zahlen zur Aufstellung einer Tabelle, welche die an dem jeweiligen Luftdruck anzubringende Correction für verschiedene Gewichte des in der Kugel zurückbleibenden Quecksilbers angiebt. Es sei nun w das Gewicht der Substanz, T die corrigirte Temperatur, H der Barometerstand, W' das Gewicht des aufgefangenen Quecksilbers, V das Volum (1) der mit Hohlstöpsel versehenen Kugel bei 0° und W das Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel bis zur Marke am Hals füllt. Die Kugel enthält daher zur Zeit der Beobachtung ein Gewicht Quecksilber $= W - W'$, für welches aus der Tabelle zur Druckcorrection die entsprechende Höhe h abgelesen wird. Bedeutet ferner h' die Spannung des Quecksilberdampfes bei der Temperatur T , so ist die gesuchte Dampfdichte für 0°

$$D = \frac{760(1 + 0,00367 T) w}{\left\{ v(1 + 0,000025 T) - \frac{W - W'}{13,59} (1 + 0,00018 T) \right\} \left(H + \frac{h}{1 + 0,00018 T} - h' \right) 0,0012932.}$$

Für gewöhnliche Zwecke können die wenig beträchtlichen und einander entgegengesetzten Berichtigungen für die Ausdehnung des Glases und der Quecksilbersäule vernachlässigt werden und man kann aus dem Gewicht des in der Kugel zurückgebliebenen Quecksilbers ($W - W'$) das Volum desselben bei T° berechnen und von V abziehen; man hat so das Volum des Dampfes bei T° und einem Druck von $(H - h)^{\text{mm}}$; man berechnet hiernach das Gewicht eines gleichen Volums Luft unter denselben Umständen und theilt damit in die angewandte Gewichtsmenge der Substanz. Bei der Bestimmung der Wasserdampfdichte erhaltene Zahlen ergaben nach der ausführlichen Berechnung $D = 0,6293$,

(1) Der von der Glasmasse des Substanzröhrchens eingenommene Raum bleibt unberücksichtigt. A. N.

nach der abgekürzten Berechnung $D = 0,6291$; die theoretische Dichte ist 0,624. — Will man eine Reihe von Beobachtungen anstellen, so hat man nur nach Ablesung der niedersten Temperatur das Auffanggefäß für das Quecksilber zu wechseln und die Temperatur auf einen höheren Punkt für eine zweite Beobachtung steigen zu lassen. — Schliesslich macht Watts auf die Bedeutung der Dampfdichte einer Mischung zweier flüchtigen Körper für Ermittlung des Mengenverhältnisses der Bestandtheile aufmerksam.

R. Bunsen (1) hat das bisher übliche Verfahren zur Bestimmung des sp. Gew. von Dämpfen und Gasen. Ermittlung des spec. Gewichts von Gasen und Dämpfen abgeändert, um mit den bequemsten und einfachsten experimentellen Mitteln und den wenigsten Beobachtungselementen eine möglichst grofse Genauigkeit zu erreichen. Bunsen's Verfahren beruht zunächst auf der leichten Herstellung von Glasgefäfsen, welche bis auf Hundertel eines Cubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen und deren Glasmassen dabei bis auf Bruchtheile eines Milligramms ein und dasselbe Gewicht haben. Das Erstere wird dadurch erreicht, dafs man zunächst den Rauminhalt der aus Glasröhren annähernd gleich gefertigten Gefäfsse durch Bestimmung der Gewichte der von ihnen gefafsten Wassermengen ermittelt und den Hohlraum der gröfseren Gefäfsse demjenigen des kleinsten gleich macht, indem man durch die capillaren Spitzen der ersteren massive Glasfäden einfallen läfst, deren Gewichtsmenge aus ihrem eigenen spec. Gewicht und dem Unterschied der Rauminhalte der betreffenden Gefäfsse so zu berechnen ist, dafs ihr Volum diesem Unterschiede gleichkommt. Das Gewicht der Gefäfsse wird dadurch ausgeglichen, dafs man den leichteren je ein Glasstäbchen zulegt, dessen Gewicht dem Unterschied der Gewichte des schwersten und des betreffenden

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 273; Zeitschr. anal. Chem. VI, 1; Zeitschr. Chem. 1867, 326; Phil. Mag. [4] XXXIV, 1.

Jahresbericht f. Chem. u. s. w. 1867.

Bestimmung
des sp. Gew.
von Dämpfen
und Gasen.

Glasgefäßes gleich zu machen ist. Bunsen's Verfahren beruht ferner auf der Anwendung eines unveränderlichen vollkommen luftdichten Verschlusses, der es möglich macht, ein und dasselbe ein- für allemal gewogene Gefäß beliebig oft zur Bestimmung des spec. Gew. von Gasen sowohl als von Dämpfen benutzen zu können. Es wird dieser hergestellt durch 50^{mm} lange und etwa 5^{mm} weite, nach ihrer Mitte hin sich allmähig etwas verengende Glasröhren, deren innere Wandungen mit nicht vulkanisirtem Caoutchouc ausgefüllt sind und deren eines Ende mit einem Glasstöpselchen verschlossen wird, während man in das andere die ausgezogene Spitze der Glasgefäße steckt. Die Gewichte der Caoutchoucverschlüsse werden durch an den Glasstöpselchen erfolgendes Abbrechen oder Anschmelzen ebenfalls gleich gemacht. Jedes Gefäß bekommt eine Nummer, mit welcher auch das zugehörnde gewichtsausgleichende Glasstäbchen und der zugehörnde Stöpsel versehen werden. Das Gefäß, welches gar keine Glasfäden enthält (I), dient zur Aufnahme der Gase oder Dämpfe, deren spec. Gewicht bestimmt werden soll. Das Gefäß, welches die wenigsten Glasfäden enthält (II), dient zur Aufnahme trockener atmosphärischer Luft. Das Gefäß, welches die meisten Glasfäden enthält (III), wird mittelst einer Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen. Ein viertes Gefäß wird mit der darin befindlichen Luft von beliebiger Beschaffenheit zugeschmolzen und dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Schale. Um bei allen späteren Wägungen stets nur eine und dieselbe Wagschale zum Auflegen der Gewichte benutzen zu können, ist es noch zweckmäßiger, auch diese Tara erst luftleer zu machen und dann zuzuschmelzen. Ein fünftes Gefäß wird zurückgelegt, um mit Hilfe desselben jederzeit ein neues Gefäß herstellen zu können, wenn eins der vier übrigen unbrauchbar wird. — Denken wir uns (I) mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe, (II) mit trockener atmosphärischer Luft angefüllt und beide unter ein und demselben unbe-

kannten Druck und bei einer und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Caoutchouchtüsen verschlossen, so ist die Gewichts-differenz P zwischen (I) und (II) dividirt durch den Gewichtsunterschied Q zwischen (II) und (III) das gesuchte, auf Luft als Einheit bezogene spec. Gewicht :

$$s = \frac{P}{Q}$$

Ist man nicht im Besitz der Mittel, das Gefäß (III) vollständig luftleer zu machen, so berechnet man aus dem Volum desselben, der Temperatur und dem Manometerstande der Luftpumpe beim Zuschmelzen das Gewicht λ des nicht fortgeschafften Luftrückstandes und man hat dann

$$s = \frac{P + \lambda}{Q + \lambda}$$

Um die Gefäße mit trockener atmosphärischer Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur zu erhitzen, hat Bunsen einen Thermostaten construirt, bezüglich dessen, wie bezüglich des Einfüllens wir auf die im Original befindliche Beschreibung und Zeichnung verweisen. — Bunsen theilt ferner nach der beschriebenen Methode ausgeführte Bestimmungen mit als Beweise für die erreichbare grofse Genauigkeit. — Da das spec. Gew. der Dämpfe nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden, so ist es unter Umständen von Werth, diese Temperatur genau angeben zu können. Dieselbe läßt sich am besten aus dem Gewicht P_1 der im Gefäß (III) enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft, deren Volum V aus der Calibrirung bekannt ist, berechnen, wenn man bei dem Verschließen des Gefäßes noch den Barometerstand P beobachtet. Nennt man den Ausdehnungscoefficienten der Luft α , den des Glases β und setzt man

$$\frac{0,76 \cdot 773 P_1}{V \cdot P} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur

$$t = \frac{A - 1}{\beta - \alpha A}.$$

Spec. Volum.

E. Jungfleisch (1) hat in Fortsetzung Seiner Untersuchungen (2) über die physikalischen Eigenschaften der Chlorsubstitutionsproducte des Benzols folgende Ergebnisse erhalten :

1) Dichtigkeiten und spec. Vol. bei den Siedepunkten

	Siedepunkt	Dichte	Spec. Vol.	Diff. der sp. Vol.
C_6H_6	80,5 ^o	0,812 [*])	96,059	
C_6H_5Cl	133	0,980	114,795	18,736
$C_6H_4Cl_2$	171	1,123	130,899	16,104
$C_6H_3Cl_3$	206	1,227	147,921	17,022
$C_6H_2Cl_4$	240	1,315	164,258	16,337
C_6HCl_5	270	1,370	182,846	18,588
C_6Cl_6	317	1,437	197,916	15,070.

*) nach H. Kopp, Jahresber. f. 1847/48, 66.

Die spec. Vol. nehmen hiernach fast constant um 16,9 im Mittel zu, doch ist die Zunahme bei den paaren Substitutionsproducten (15,8 im Mittel) ausnahmslos geringer, als bei den unpaaren (18,1 im Mittel).

2) Dichtigkeiten und spec. Vol. bei den Schmelzpunkten

	Schmelzpunkt	Dichte	Spec. Vol.	Diff. der sp. Vol.
C_6H_6	+ 3 ^o	0,895	87,151	
C_6H_5Cl	— 40	1,177	95,582	8,431
$C_6H_4Cl_2$	+ 53	1,250	117,600	22,018
$C_6H_3Cl_3$	+ 17	1,457	124,571	6,971
$C_6H_2Cl_4$	139	1,448	149,171	24,600
C_6HCl_5	74	1,625	154,154	4,983
C_6Cl_6	228	1,585	179,811	25,657.

Es nimmt hiernach beim Uebergang eines paaren Substitutionsproducts in ein unpaares das spec. Volum um 24,1 im Mittel, beim Uebergang eines unpaaren in ein paares um 6,8 im Mittel zu. — Eine Vergleichung der paaren und der unpaaren Substitutionsproducte jeder unter sich ergibt nahezu gleiche Differenzen :

	Spec. Vol.	Diff.		Spec. Vol.	Diff.
C_6H_6	87,151		C_6H_5Cl	95,582	
$C_6H_4Cl_2$	117,600	30,449	$C_6H_3Cl_3$	124,571	28,989
$C_6H_3Cl_3$	149,171	31,571	$C_6H_2Cl_4$	154,154	29,583
$C_6H_2Cl_4$	179,811	30,640			

Der Mittelwerth dieser Unterschiede ist 30,2.

(1) Compt. rend. LXIV, 911; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] VIII, 145; Zeitschr. Chem. 1867, 357; Chem. Centr. 1868, 317. — (2) Jahresber. f. 1865, 517; f. 1866, 550.

P. Kremers (1) hat unter Zugrundelegung des von ihm beschriebenen Körpernetzes (2) die relativen Volumina, welche die Verbindungen erster Ordnung bei mittlerer Temperatur besitzen, einer vergleichenden Betrachtung unterzogen.

Relatives
Volum.

L. Meyer (3) hat unter Zugrundelegung der Ergebnisse einer Theorie der Reibung (4) der Gase, welche sich unmittelbar an die von Clausius (5) und Anderen entwickelte Theorie der Gase anschließt, für 19 Gase aus den Reibungscoefficienten (6) die relativen Räume berechnet, welche die kugelförmig gedachten Gasmoleculi mit ihrer Masse (beziehungsweise ihre Wirkungssphären) erfüllen, und darauf aufmerksam gemacht, daß die nach H. Kopp's Regel bestimmten Molecularvolumina dieser Körper im flüssigen Zustande größtentheils dieselben Verhältnisse zeigen.

Molecular-
volum.

A. Naumann (7) hat gleichzeitig aus gleicher Grundlage die relative Größe der kugelförmig vorgestellten Moleculi für dieselben Gase abgeleitet und dabei als Molecularvolum den von einem Molecul erfüllten Raum bezeichnet, in welchen andere Moleculi nicht eindringen können, ohne das Molecul in seinem bisherigen Bestand zu vernichten.

Nachstehende Tabelle giebt die relativen Zahlenwerthe nach Meyer, welche auf das Molecularvolum der schwefligen Säure im flüssigen Zustand 43,9 bezogen sind, und nach Naumann, für welche die den Wasserstoff betreffenden Werthe = 1 gesetzt sind :

(1) Pogg. Ann. CXXX, 77. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 129. — (4) Maxwell, Phil. Mag. 1860, [4] XIX, 19, 31; O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1865, CXXV, an mehreren Orten. — (5) Jahresber. f. Physik v. F. Zammerer f. 1857, 35; Pogg. Ann. 1857, C, 353; 1858, CV, 248. — (6) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1866, CXXVII, 378. — (7) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 252; Phil. Mag. [4] XXXIV, 551.

Molecular-
volum.

Namen der Gase	Zusam- men- setzung	Verhältnisse der			
		Molecularvolum		Molecular- querschnitte	Molecular- halbmesser
		L. Meyer	A. Naumann		
Wasserstoff . . .	H ₂	6,0	1	1	1
Sauerstoff . . .	O ₂	13,8	2,32	1,75	1,32
Stickstoff . . .	N ₂	15,8	2,57	1,88	1,37
Chlor . . .	Cl ₂	44,1	7,41	3,80	1,95
Kohlenoxyd . . .	CO	15,4	2,59	1,88	1,37
Stickoxyd . . .	NO	15,9	2,68	1,93	1,39
Chlorwasserstoff . .	HCl	24,1	4,06	2,54	1,59
Kohlensäure . . .	CO ₂	26,7	4,49	2,72	1,65
Stickoxydul . . .	N ₂ O	26,7	4,49	2,72	1,65
Schwefelwasserstoff .	H ₂ S	30,0	5,04	2,94	1,71
Schweflige Säure . .	SO ₂	43,9	7,38	3,79	1,95
Ammoniak . . .	NH ₃	23,6	3,96	2,50	1,58
Cyan . . .	C ₂ N ₂	55,1	9,26	4,41	2,10
Sumpfgas . . .	CH ₄	19,4	3,22	2,18	1,48
Methylchlorid . . .	CH ₃ Cl	48,2	8,10	4,08	2,01
Aethylen . . .	C ₂ H ₄	33,6	5,65	3,17	1,78
Aethylchlorid . . .	C ₂ H ₅ Cl	66,0	11,09	4,97	2,33
Methyläther . . .	C ₂ H ₅ O	53,8	9,05	4,34	2,08

Bestimmung
hoher (Siede-)
Tempera-
turen.

Berthelot (1) hat zur Bestimmung von Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers ein durch Quecksilber abgesperrtes Luftthermometer beschrieben. Dasselbe besteht aus einem cylindrischen Glasgefäß von etwa 4 CC. Rauminhalt, an welches am oberen Ende eine Capillarröhre angeschmolzen ist, deren überall gleicher innerer Durchmesser nur ungefähr $\frac{1}{5}^{\text{mm}}$ beträgt, damit die Luftmenge in dem Capillarrohr und der Einfluss von Temperaturänderungen auf dieselbe verhältnismäßig sehr gering und somit zu vernachlässigen sei. Diese Röhre erhebt sich fast senkrecht 200^{mm} lang, ist dann rechtwinkelig umgebogen und geht lothrecht nach unten in einer Länge von 720 bis 730^{mm}; von hier ist dieselbe nach oben zurückgebogen, um nach einer Steigung von 20^{mm} in ein am oberen Ende offenes Kugelgefäß von 30^{mm} Durchmesser zu endigen.

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 387; Ann. ch. phys. [4] XIII, 144; Zeitschr. Chem. 1868, 348; Chem. Centr. 1868, 382; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 257.

Am langen verticalen Arm läßt sich ein in Millimeter getheilter Maßstab verschieben. Nachdem man diese Vorrichtung ausgetrocknet hat, wird in die Kugelhöhre Quecksilber gegossen und hierauf bis auf etwa 200^{mm} ausgepumpt, so daß ein Theil der Luft des cylindrischen Gefäßes austritt. Bei nachheriger Einwirkung des Luftdrucks steigt dann das Quecksilber bis zu einer gewissen Höhe in die Capillarröhre. Indem man das cylindrische Gefäß nach einander in schmelzendes Eis, siedendes Wasser, siedendes Quecksilber, siedenden Schwefel bringt, erhält man die Temperaturpunkte 0°, 100°, 350°, 440°, mit deren Hilfe sich die am Maßstab anzubringende Temperaturskala fertigen läßt. Ändert sich der Luftdruck, so reicht es hin, *Einen* dieser Temperaturpunkte, z. B. den Eispunkt oder den Siedepunkt, von Neuem zu bestimmen und die Skala entsprechend zu verschieben, was bei jeder Anwendung des Instruments geschehen muß. Dieses Thermometer zeigt die Temperaturen bis auf 2 bis 3° genau an. Würde man das Gefäß und den ersten Theil der Röhre aus Porcellan fertigen, so könnte man Temperaturen von 500 bis 1000° und darüber bestimmen. Die beschriebene Form ist diejenige eines Destillationsthermometers und kann je nach der Anwendung geeignet abgeändert werden. — Mit Hülfe dieses Thermometers wurde die Unveränderlichkeit des Siedepunkts des Schwefels von Neuem festgestellt, der Siedepunkt des Retens zu 390°, derjenige des Perchlornaphtalins zu 403° gefunden.

Bestimmung
hoher (Siede-)
Temperaturen.

R. Bunsen (1) hat Versuche angestellt über die Temperatur der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs. Wird ein brennbares mit Sauerstoff gemischtes Gas entzündet, so erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche aus

Flammen-
temperatur u.
aufenwiese
Verbrennung.

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 161; Phil. Mag. [4] XXXIV, 489; im Ausg. Zeitschr. Chem. 1868, 21; N. Arch. ph. nat. XXXI, 286.

Flammen-
temperatur u.
stufenweise
Verbrennung.

der Verbrennungswärme des Gases und aus der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte für den Fall berechnet werden kann, daß die Verbrennung bei der in dem Gemische herrschenden Temperatur eine vollständige ist. Ist die Verbrennung dagegen eine unvollständige, so läßt sich die Verbrennungstemperatur mit weiterer Beihilfe des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes berechnen, wenn man den Druck kennt, welchen das in einem verschlossenen Gefäße explodirende Gasgemisch ausübt. Bunsen hat diesen Druck für Mischungen von Kohlenoxyd oder Wasserstoff mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Stickstoff durch den Versuch ermittelt, unter Anwendung eines zu diesem Zweck construirten Apparats, dessen Beschreibung und Abbildung im Original gegeben ist. Aus der hiernach gefundenen Verbrennungstemperatur bestimmte sich die Gewichtsmenge des verbrennlichen Gases (des Kohlenoxyds oder des Wasserstoffs), welche in dem Augenblick, wo das Maximum der Flammentemperatur erreicht wurde, verbrannt war, und somit auch die Gewichtsmenge desselben, welche bei dieser Temperatur die Fähigkeit zu verbrennen verloren hatte. — Die nachstehende Tabelle enthält die Berechnungen sämmtlicher Versuche, geordnet nach den Temperaturmaximis $t_1 - t$, welche die einzelnen auf Volumina berechneten Gasgemische von 0° bei der Verbrennung in einem geschlossenen Gefäße erreichen. Columnne III gibt die Temperaturmaxima für die in Columnne I und II aufgeführten Gemische; Columnne IV enthält den Bruchtheil des verbrannten Gases (Kohlenoxyds oder Wasserstoffs) :

I.	II.	III.	IV.	Mittel	Abweichung vom Mittel	Flammen- temperatur u. stufenweise Verbrennung.
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	3172°	0,351		+ 0,0194	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2893	0,319		— 0,0126	
$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2854	0,338	0,3316	+ 0,0064	
$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2833	0,366		+ 0,0044	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,1079 Vol. O	2558	0,314		— 0,0176	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,6857 Vol. CO	2471	0,460		— 0,0421	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,8554 Vol. O	2325	0,478		— 0,0241	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,0861 Vol. O	2117	0,490		— 0,0121	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2563 Vol. N	2084	0,515		+ 0,0129	
$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2599 Vol. N	2024	0,547	0,5021	+ 0,0449	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2563 Vol. N	1909	0,470		— 0,0821	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,7145 Vol. O	1726	0,520		+ 0,0179	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	2,1559 Vol. O	1460	0,512		+ 0,0099	
$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	3,1629 Vol. CO	1146	0,527		+ 0,0249	

Hieraus ergibt sich, daß sowohl bei dem reinen Kohlenoxydknallgase als auch bei dem Wasserstoffknallgase während des Temperaturmaximums von dem ganzen vorhandenen Wasserstoff oder Kohlenoxyd fast ganz genau nur der dritte Theil verbrennt, während die übrigen $\frac{2}{3}$ durch Erhitzen auf jene hohen Temperaturen von 2558° bis 3033° die Fähigkeit sich zu verbinden verloren haben; daß ferner bei denselben beiden Knallgasen, wenn 1 Vol. derselben successiv mit 0,686 bis 3,163 Vol. nicht mitverbrennenden Gases verdünnt wird und die Flammtemperatur in Folge dessen successiv von 2471° auf 1146° herabsinkt, bei allen Temperaturen innerhalb dieses Intervalls fast ganz genau die Hälfte des Kohlenoxyds oder Wasser-

Flammen-
temperatur u.
stufenweise
Verbrennung.

stoffs verbrennt, während in der anderen Hälfte Sauerstoff und Kohlenoxydgas oder Sauerstoff und Wasserstoff die Fähigkeit, sich mit einander zu verbinden, eingebüßt haben. Bunsen folgert hiernach, daß die Verbrennung von Gasen auf ganz anderen Vorgängen beruhe als man bisher angenommen habe. Wird Kohlenoxydknallgas entzündet und seine Temperatur dadurch von 0° auf 3033° gesteigert, so enthält es $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Kohlenoxydgases in unverbranntem und unverbrennlichem Zustande; die Temperatur 3033° erniedrigt sich jetzt durch Strahlung und Leitung auf 2558° , ohne daß von diesen $\frac{2}{3}$ Kohlenoxydgas etwas verbrennen kann; sinkt die Temperatur um noch etwas weiter herab, so beginnt von Neuem eine Verbrennung, welche den weiteren, durch Strahlung und Leitung bedingten Wärmeverlust ersetzt und die Temperatur von 2558° wieder herstellt, ohne eine Erhitzung über diese Temperatur bewirken zu können; daher folgt auf die von 3033° stetig abnehmende Temperatur abermals eine so lange constant bleibende von 2558° , bis gerade die Hälfte des Kohlenoxydgases verbrannt ist; es tritt jetzt eine dritte Phase ein, bei der bis zur Abkühlung des entflammten Gemisches auf mindestens 1146° wiederum gar keine Verbrennung erfolgt. Da das Gasgemisch nach dem Erkalten ganz aus Kohlensäure besteht, so müssen sich diese abwechselnden Phasen constanter und abnehmender Temperaturen auch noch unterhalb 1146° wiederholen, bis der letzte Antheil des Gases verbrannt ist. Diese discontinuirliche gleichsam stufenweise erfolgende Verbrennung eines gleichförmigen Gemenges brennbarer Gase mit Sauerstoff ordnet Bunsen einem von Ihm früher (1) ausgesprochenen Gesetz unter. — Wenn die Kohlensäure bei allmählig gesteigerter Temperatur in derselben Weise in Sauerstoff und Kohlenoxyd zerfällt, wie sie aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bei dem

(1) Jahresber. f. 1858, 306.

Uebergang aus hohen in niedere Temperaturen entsteht, Flammen-
temperatur u.
stufenweises
Verbrennung. so muß eine Reihe specifischer Gewichtsbestimmungen dieses Gases folgende Werthe geben : bei $0^{\circ} = 1,5202$; zwischen 1146 und $2558^{\circ} = 1,2162$; zwischen 2558° und $3033^{\circ} = 1,1402$. Aehnliches würde für den Wasserdampf gelten. — Gelegentlich dieser Untersuchung hat Bunsen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in reinem Wasserstoffknallgas zu 34 Metern in der Secunde, diejenige in Kohlenoxydknallgas zu nicht einmal 1 Meter in der Secunde durch besondere Versuche bestimmt. Verdünnt man die explosiven Gasgemenge allmählig mehr und mehr mit einem Gase, welches nicht selbst mit an der Verbrennung Theil nimmt, so zeigt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung immer mehr verlangsamt, bis man endlich, wenn das Gemisch an der Grenze der Verbrennlichkeit angekommen ist, das Fortschreiten der Entzündung sogar mit bloßem Auge verfolgen kann. Für die besprochenen Versuche hat Bunsen das Explosionsgefäß so eingerichtet, daß für reines Wasserstoffknallgas die Zeit, in welcher die gesammte Gasmasse in jenem Gefäß zur vollständigen Verbrennung gelangte und daher ihr Temperaturmaximum erreichte, nicht mehr als $\frac{1}{4000}$ Secunde betrug, während die Temperatur nach Verlauf von $\frac{1}{65}$ Secunde so wenig gesunken war, daß die Flamme immer noch eine grelle Beleuchtung hervorbrachte.

H. Fizeau (1) hat unter Anwendung des für Seine früheren Untersuchungen über Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung ersonnenen Verfahrens (2) die Ausdehnungscoefficienten mehrerer Metall-Chloride, -Bromide und -Jodide bestimmt, welche im Allgemeinen sehr beträchtlich sind. Als merkwürdigstes Resultat Seiner Untersuchungen

Ausdehnung
fester Körper
durch Er-
wärmung.

(1) Compt. rend. LXIV, 314, 771; Instit. 1867, 180; J. pharm. [4] VI, 435; N. Arch. ph. nat. XXIX, 74; Bull. soc. chim. [2] VIII, 161; J. pr. Chem. C, 507; Pogg. Ann. CXXXII, 392; im kursen Auss. Zeitschr. Chem. 1867, 171. — (2) Jahresber. f. 1865, 20; f. 1866, 25.

Ausdehnung
fester Körper
durch Er-
wärmung.

ergibt sich für das Jodsilber eine allmähliche Volumverminderung bei steigender und Volumvergrößerung bei abnehmender Temperatur, wenigstens zwischen den Temperaturgrenzen -10 und $+70^\circ$, so daß also für dasselbe ein negativer Ausdehnungscoefficient zu verzeichnen ist, dessen Zahlenwerth entsprechend der Zusammenziehung mit steigender Temperatur mehr und mehr wächst. Das Jodsilber wurde auf seine Ausdehnung in drei Formen untersucht: als einzelner künstlich bereiteter hexagonaler Krystall, als gegen 400° geschmolzene krystallinische Masse und in amorphem Zustand, indem niedergeschlagenes Jodsilber in der Kälte durch starken Druck zu einer gleichartigen fest zusammenhängenden Masse geformt wurde, die in dünnen Schichten ohne merkliche Einwirkung auf polarisirtes Licht war. — Die folgende Zusammenstellung der Ergebnisse von Fizeau enthält die Ausdehnungscoefficienten bei 40° , und zwar den linearen ($\alpha_{\beta}^{\text{lin}} = 40$): A in der Richtung der Hauptaxe beziehungsweise in der Längsrichtung eines Cylinders, B in einer darauf senkrechten Richtung, C den mittleren $\frac{A + 2B}{3}$; und den cubischen ($\alpha_{\beta}^{\text{cub}} = 40$); ferner den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmilliontheilen $\frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta}$; letzterer ist ziemlich unsicher, weil auf ihn die Versuchsfehler einen bedeutenden Einfluss haben.

	$\alpha_{\beta}^{\text{lin}} = 40$	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta}$
Jodsilber, geschmolzen, krystallinisch *)	— 0,00000139 **)	— 1,4
Jodsilber als hexagonaler Krystall ***)	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> <div style="font-size: 2em; line-height: 1;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> A B C </div> </div> <div> — 0,000003966 + 0,000000647 — 0,000000891 †) </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> <div style="font-size: 2em; line-height: 1;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> 4,27 1,88 0,508 </div> </div> </div>

*) Dichte bei $0^\circ = 5,687$ nach H. Deville. — **) Dieser Ausdehnungscoefficient ändert sich nicht, auch wenn das geschmolzene Jodsilber wiederholte Erwärmung und Abkühlung oder eine mehrstündige Erwärmung auf 100° erfahren hatte. Die Längenabnahme durch Erwärmung und Längenzunahme beim Erkalten wurde auch durch den bekannten Hebelapparat controllirt. — ***) Dichte bei $14^\circ = 5,669$ nach D'Amour. Die von Descloizeaux studirten optischen Eigenschaften sind diejenigen eines optisch-einaxigen Krystalls mit positiver Doppelbrechung; der Brechungsindex des gewöhnlichen Strahls für Gelb = 2,33, derjenige des außerordentlichen sehr wenig größer. — †) Unmittelbare Beobachtungen in einer zur Hauptaxe um nahe $64^\circ 44'$ geneigten Richtung ergaben als mittleren Ausdehnungscoefficienten annähernd 0,00000093.

	$\alpha_{\beta}^{\text{lin}} = 40$	$-\frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta}$	Ausdehnung fester Körper durch Er- wärmung.
Jodsilber als amorpher gepreßter Niederschlag *)	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> <div style="font-size: 2em; line-height: 1;">{</div> <div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div>A</div> <div>B</div> <div>C</div> </div> </div> <div> $-0,0000016625$ $-0,0000012225$ $-0,00000187$ </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> <div style="font-size: 2em; line-height: 1;">{</div> <div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div>2,01</div> <div>1,38</div> <div>1,6</div> </div> </div> </div>	
Chlorkalium, cubisch	$+0,000038026$	$+5,15$	
Steinsalz, cubisch	$+0,000040390$	$+4,49$	
Salmiak, cubisch	$+0,000062546$	$+29,75$	
Chlorsilber, cubisch	$+0,000032938$	$+12,23$	
Bromkalium, cubisch	$+0,000042007$	$+9,78$	
Bromsilber, cubisch	$+0,000034687$	$+3,88$	
Jodkalium, cubisch	$+0,000042653$	$+16,76$	
Jodquecksilber, quadratisch, ge- schmolzen, krystallinisch . .	$+0,000023877$	$+19,96$	
Jodblei, hexagonal, geschmolzen, krystallinisch	$+0,000033598$	$+5,84$	
Jodcadmium, hexagonal, ge- schmolzen, krystallinisch . .	$+0,000029161$	$+17,47$	

*) Dichte = 5,569 nach Demailly.

Fizeau bemerkt, daß unter der Voraussetzung, das geschmolzene Jodsilber folge oberhalb und unterhalb des beobachteten Temperaturintervalls dem gleichen Gesetze der Volumänderung, demselben gegen -60° ein Volummaximum oder Dichtigkeitsminimum zukommen würde.

H. Sainte-Claire Deville (1) reiht an die Beobachtungen von Fizeau zunächst einige Bemerkungen über künstliche Darstellung der Jodsilberkrystalle (vgl. bei Silber) und zeigt dann, daß für die Bildung von Jodsilber die Contraction einen negativen Werth annehme, was eine nothwendige Folge des von Fizeau entdeckten negativen Ausdehnungscoefficienten sei.

F. Rossetti (2) hat Versuche über das Dichtigkeitsmaximum und die Ausdehnung des destillirten Wassers unter Benutzung einer thermometerartigen Vorrichtung (Dilatometers) von etwa 60 CC. Rauminhalt angestellt.

Ausdehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

(1) Compt. rend. LXIV, 323; Bull. soc. chim. [2] VIII, 162; Pogg. Ann. CXXXII, 307; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 172. — (2) Ann. ch. phys. [4] X, 461.

Ausdehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

Aus vier Beobachtungsreihen, wovon eine zwischen $-0,38$ und $7^{\circ},39$ 38 Dichtigkeitsbestimmungen für aufeinanderfolgende Temperaturen aufweist, findet Rossetti das Dichtigkeitsmaximum 1,0001340 bei $4^{\circ},07$. Rossetti giebt eine Uebersicht über die zahlreichen, von verschiedenen Forschern beobachteten und berechneten Werthe für die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers. Folgende Zusammenstellung enthält die in diesen Jahresberichten früher aufgeführten Werthe nebst demjenigen von Despretz (nach der Angabe Rossetti's):

Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers

F. Rossetti	H. Kopp ^{*)}	Despretz	G. Hagen ^{**)}	Pfäffler u. Geissler ^{†)}	Q. v. Neumann ^{††)}
$4^{\circ},07$	$4^{\circ},08$	$4^{\circ},00$	$3^{\circ},87$	$8^{\circ},8$	$8^{\circ},68$

^{*)} Jahresber. f. 1847/48, 66. — ^{**)} Jahresber. f. 1856, 49. — ^{†)} Jahresber. f. 1852, 50. — ^{††)} Jahresber. f. 1861, 80.

Rossetti stellt die weiteren Ergebnisse seiner Beobachtungen und Berechnungen in einer Tabelle zusammen, welche die betreffenden Werthe von einem halben zu einem halben Grade zwischen 0° und $8^{\circ},5$ und von Grad zu Grad bis zu 50° giebt. Nachstehend folgt ein Auszug derselben:

Dichte und Volum des Wassers ^{*)}.

d_t = Dichte bei t° , $d_0 = 1$; D_t = Dichte bei t° , $D_{4,07} = 1$.

v_t = Volum bei t° , $v_0 = 1$; V_t = Volum bei t° , $V_{4,07} = 1$.

t	d_t	v_t	D_t	V_t
0°	1,0000000	1,0000000	0,9998660	1,0001340
1	1,0000608	0,9999392	0,9999267	1,0000783
2	1,0001010	0,9998990	0,9999669	1,0000381
3	1,0001258	0,9998742	0,9999917	1,0000083
4	1,0001338	0,9998662	0,9999998	1,0000002
5	1,0001280	0,9998720	0,9999939	1,0000061
6	1,0001070	0,9998930	0,9999727	1,0000279
7	1,0000720	0,9999279	0,9999380	1,0000620
8	1,0000248	0,9999751	0,9998910	1,0001090
10	0,99988	1,00012	0,99975	1,00025
15	0,99929	1,00071	0,99916	1,00084
20	0,99839	1,00161	0,99826	1,00175
25	0,99726	1,00275	0,99711	1,00290

^{*)} Vgl. Jahresber. f. 1865, 23; f. 1866, 50.

t	d _t	v _t	D _t	V _t	Ausdehnung von Flüssig- keiten durch Erwärmung.
30	0,99588	1,00413	0,99575	1,00428	
35	0,99422	1,00581	0,99490	1,00584	
40	0,99250	1,00755	0,99238	1,00770	
45	0,99052	1,00956	0,99040	1,00971	
50	0,98843	1,01181	0,98855	1,01194	

Rossetti macht darauf aufmerksam, daß die Ausdehnungscurve nach beiden Seiten des Dichtigkeitmaximums nicht symmetrisch ist, wie schon Despretz bemerkt habe und die Formel von H. Kopp (1) es besage.

V. Louguinine (2) hat im Laboratorium von Regnault Untersuchungen angestellt über die Dichtigkeit bei verschiedenen Temperaturen und somit auch über die Ausdehnung von Benzol, Toluol, Xylol, Cymol aus Römisch-Kümmelöl und Cymol aus Campher. Er wendete dabei Glasgefäße an, deren Rauminhalt bis zu verschiedenen Strichen am dünnen Halse bekannt und deren Ausdehnung durch die Wärme ermittelt war; das kleinste faßte 18,8 CC., das größte 57,6 CC. Die mit Hilfe eines Wasserbads einige Zeit constant gehaltenen Beobachtungstemperaturen gingen von 0° bis zu 100° für die Homologen des Benzols. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß keines dieser Homologen fest wird selbst bei Temperaturen bis zu — 80°. Für 0° fand Louguinine folgende specifische Gewichte bezogen auf das des Wassers von 0° als Einheit :

Benzol 0,8995 (3); Toluol [0,8753 (4)] und 0,8841 (5);

(1) Jahresber. f. 1847/48, 66. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 453; in Ausz. Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 295; Zeitschr. Chem. 1868, 194. — (3) Mittel aus mehreren Bestimmungen mit verschiedenen Benzolpräparaten, welche Louguinine als die reinsten betrachtete. — (4) Für Toluol aus Steinkohlentheer dargestellt und zwischen 110,7 und 111°,3 siedend. — (5) Für Toluol, welches man aus dem vorbezeichneten Präparate dargestellt hatte, indem man dasselbe durch Behandlung mit einer unzureichenden Menge rauchender Schwefelsäure theilweise in Sulfotoluol-säure überführte, vom unangegriffenen Kohlenwasserstoff trennte und durch Destillation mit Wasser zerlegte. Die untersuchte Probe war dem größeren, zwischen 111 und 111°,5 überdestillirenden Antheil des aus der Sulfotoluolsäure wieder abgeschiedenen Toluols entnommen.

Ausdehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

Xylol [0,8697 (1)] und 0,8770 (2), Cymol aus Römisch-Kümmelöl (3) 0,8705; Cymol aus Campher [0,8768 (4)] und 0,8732 (5).

Die eingeklammerten Werthe hat Louguinine als unreineren Präparaten zugehörig für Seine Folgerungen nicht berücksichtigt. Derselbe hält den Unterschied 0,0027 zwischen den Dichten des Cymols aus Römisch-Kümmelöl und desjenigen aus Campher für viel größer als die möglichen Versuchsfehler. Zur Berechnung des Volums der 5 Kohlenwasserstoffe, das eines jeden bei $0^\circ = 1$ gesetzt, leiten sich aus Louguinine's Versuchen folgende Interpolationsformeln (6) ab :

Benzol	$v = 1,0000 + 0,00116 t + 0,000002226 t^2$
Toluol	$v = 1,0000 + 0,001028 t + 0,000001779 t^2$
Xylol	$v = 1,0000 + 0,0009506 t + 0,000001632 t^2$
Cymol aus Kümmelöl .	$v = 1,0000 + 0,0008952 t + 0,000001277 t^2$
Cymol aus Campher .	$v = 1,0000 + 0,000898 t + 0,000001311 t^2$

- (1) Für zwischen 138 und 139° siedendes Xylol aus Steinkohlentheer. — (2) Für Xylol, welches aus einem weniger reinen, zwischen 137 und 140° siedenden, durch Ueberführung in Sulfoxylole Säure in der beim Toluol angeführten Art erhalten worden war und vollständig zwischen 188 und $138,5$ destillirte. — (3) Der unterhalb 200° destillirende Antheil des käuflichen Kümmelöls wurde durch zweifach-schweiflgs. Natron von Cumminol befreit, das Cymol mehrmals über einer concentrirten Lösung von Aetzkali und schließlich zweimal über Natrium rectificirt. Die auf ihre Dichte untersuchte Hauptmenge ging zwischen 175 und 176° über. — (4) Für Cymol dargestellt durch Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Campher und destillirend zwischen 177 und 179° . — (5) Für Cymol dargestellt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Campher, gereinigt durch einmalige Rectification über Natrium, destillirend bei 174 bis 175° (vgl. bei Cymol). — (6) Louguinine hat in Seiner Originalabhandlung nur das Volum des Benzols bei $0^\circ = 1$ gesetzt. Bei den übrigen Kohlenwasserstoffen vergleicht Er das Volum gleicher Gewichte derselben bei 0° mit dem Volum eines gleichen Gewichts Benzol als Einheit und setzt demnach bei dieser Temperatur das Volum des Toluols $= 1,0174$; das des Xylols $= 1,0257$; das des Cymols aus Kümmelöl $= 1,0333$; das des Cymols aus Campher $= 1,0301$. Die mitgetheilten Interpolationsformeln (und die hier nicht mitgetheilten Tabellen) sind von H. Kopp für das Volum eines jeden Kohlenwasserstoffs bei $0^\circ = 1$ aus den Louguinine'schen umgerechnet.

Louguinine hat auch aus nach den Versuchsergebnissen construirten Ausdehnungscurven die verschiedenen Temperaturen zugehörigen Volumen abgeleitet und dieselben mit den aus den Interpolationsformeln berechneten zusammengestellt. — Aus den mitgetheilten Versuchen zieht Louguinine folgende Schlüsse: 1) Die Dichten bei 0° nehmen für die homologen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe in dem Maße ab, als man vom Benzol bis zu dem Cymol aufsteigt; 2) es scheint, daß man bei der Betrachtung der Dichten dieser Körper bei 0° eine gewisse Regelmäßigkeit finden kann. Der Unterschied zwischen den Dichten des Benzols und Toluols bei 0° ist 0,0154; derjenige zwischen den Dichten des Toluols und des Xylols bei 0° ist 0,0071, fast gleich der Hälfte des ersten Unterschiedes. Wird dieser = a gesetzt, so ist der Unterschied zwischen Toluol und Xylol = $\frac{a}{2}$, und durch Verallgemeinerung würde man dazu kommen, daß derjenige zwischen Xylol und Cumol = $\frac{a}{4}$, und derjenige zwischen Cumol und Cymol = $\frac{a}{8}$ sei. Man müßte also zur Berechnung der Dichte des Cymols aus derjenigen des Benzols von letzterer abziehen ($a + \frac{a}{2} + \frac{a}{4} + \frac{a}{8}$) = 0,0289 und man hätte 0,8995 – 0,0289 = 0,8706, welcher Werth fast identisch ist mit dem für die Dichte des Cymols aus Kümmelöl bei 0° durch den Versuch gefundenen 0,8705; 3) die Ausdehnung ist um so kleiner, je mehr man vom Benzol an in der Reihe der Homologen aufwärts steigt.

H. Kopp (1) hat zu der vorbesprochenen Abhandlung Bemerkungen gemacht. Derselbe zeigt zunächst, daß das von Louguinine zur Ermittlung der Ausdehnung angewandte mühsame und zeitraubende Verfahren der Bestim-

Ausdehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 303; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 197.

Jahresbericht f. Chem. u. s. w. für 1867.

Ausdehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

mung des spec. Gewichts bei verschiedenen Temperaturen gegenüber dem von Ihm (1) angewandten rasch und leicht auszuführenden Verfahren — die Ausdehnung vermittelt thermometerförmiger Apparate (s. g. Dilatometer), welche nur 1 bis 1,5 CC. der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderten, zu untersuchen — sicher nicht den Vorzug grösserer Genauigkeit besitzt. Kopp ist dabei der Meinung, daß es besser gewesen wäre, wenn Louguinine bei dem ziemlich großen Temperaturintervall, über welches sich Seine Versuche erstrecken, für Seine Interpolationsformeln noch ein Glied ct^3 hinzugenommen hätte, und hebt hervor, daß Louguinine zur Ableitung der Interpolationsformeln bei jeder Flüssigkeit nur drei Seiner experimentalen Bestimmungen benutzt und die Genauigkeit dieser Formeln dadurch, daß Er alle anderen Versuche für die Ableitung derselben unberücksichtigt liefs, erheblich geschmälert habe, während Er (Kopp) schon vor langer Zeit und wiederholt (2) ein Verfahren in Anwendung gebracht und empfohlen habe, welches, ohne die Langwierigkeit einer Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu theilen, sämtliche Beobachtungen in einer sehr einfachen und die Ausgleichung der Beobachtungsfehler befördernden Weise in Rechnung zu nehmen gestatte. Kopp zeigt ferner die Uebereinstimmung der von Ihm früher bezüglich des spec. Gewichts und der Ausdehnung des Benzols (3) und Cymols (4) erhaltenen Ergebnisse mit den von Louguinine jetzt erhaltenen Resultaten, und zweifelt nicht daran, daß auch für das Toluol und Xylol (welche Kopp nicht untersucht hat) die von Louguinine erhaltenen Zahlen das spec. Gewicht und die Ausdehnung der untersuchten Flüssigkeiten recht genau geben; aber dafür, daß diese durch fractionirte Destillation aus Steinkohlentheeröl dargestellten und durch theilweise Umwandlung in eine

(1) Jahresber. f. 1847/48, 65; f. 1855, 33. — (2) a. a. O. —

(3) Jahresber. f. 1847, 67 (Tabelle). — (4) Jahresber. f. 1855, 18.

Sulfosäure und Wiederabscheidung gereinigten Flüssigkeiten reines Toluol und reines Xylol gewesen seien, fehle der Beweis, welcher durch nochmalige Anwendung dieser Reinigungsmethode und Ermittlung, ob die physikalischen Eigenschaften sich nicht ändern, hätte erbracht werden können. Nach Kopp geht es ferner über das Zulässige hinaus, daß Louguinine die beiden Cymole (1) (dasjenige aus Römisch-Kümmelöl und dasjenige aus Campher) auf Grund des beobachteten Unterschieds 0,0027 ihrer spec. Gewichte bei 0° für wesentlich verschieden betrachtet. — Die Schlussfolgerung Louguinine's über Beziehungen der von Ihm untersuchten physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zu der Zusammensetzung oder den Formeln derselben veranlaßt Kopp zu der Bemerkung und dem Nachweis, daß diese Beziehungen nur ein Schatten der allgemeineren Gesetzmäßigkeiten seien, welche, wie Kopp (2) gezeigt hat, die Betrachtung des spec. Volums bei den Siedepunkten ergibt. Wiewohl sich die Versuche von Louguinine nur bis zu 100° erstrecken, Toluol aber bei 111°, Xylol bei etwa 138°, Cymol bei etwa 175° siede, es also bedenklich erscheine, die Formeln weit über das Intervall der Versuchstemperaturen hinaus zur Bestimmung der spec. Volume bei den Siedepunkten anzuwenden, so erhielt doch Kopp durch eine derartige Extrapolation Zahlen, welche die von Ihm gefundene Regelmäßigkeit bestätigen, daß bei flüssigen Verbindungen, welche demselben Typus angehören, einer Differenz um nCH_2 in den Formeln eine Differenz der spec. Volume bei den Siedepunkten von $n \cdot 22$ entspricht.

G. A. Hirn (3) behandelt in der ersten der bezüglich des Einflusses der Wärme auf die im Innern der Körper stattfindenden Vorgänge in Aussicht gestellten Abhandlung

Andehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 514, 560; ferner Zeitschr. Chem. 1867, 106. — (2) Jahresber. f. 1854, 21; f. 1855, 18; f. 1856, 22; vgl. auch Jahresber. f. 1863, 303. — (3) Ann. ch. phys. [4] X, 32, 90.

Ausdehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

gen, welche eine Fortsetzung Seines Werks über mechanische Wärmetheorie bilden sollen, die mit Aenderungen der Temperatur zugleich eintretenden Aenderungen des Volumens und der Wärmecapacität der Flüssigkeiten : Wasser, Schwefelkohlenstoff, Zweifach - Chlorkohlenstoff, wasserfreier Alkohol, Aether und Terpentinöl. Die dargelegten Untersuchungen sollen eine Fortsetzung derjenigen von Regnault, Pierre, Drion, Kopp und Frankenheim bilden, und sind in großem Mafsstabe, d. h. mit relativ großen Apparaten und mit relativ großen Mengen von Substanz (mit ungefähr 8 Liter der zu untersuchenden Flüssigkeit) ausgeführt. Hirn beschreibt Seinen für beide Versuchszwecke angewandten, ein großes Ausflussthermometer darstellenden Apparat, in welchem die Ausdehnung der Flüssigkeiten vermöge einer mit Quecksilber gefüllten Röhre unter einem Gesamtdruck von 11,25^m Quecksilberhöhe statt hatte, wodurch es nach den Untersuchungen von Regnault (1) gestattet war, für Aether bis 120°, für Wasser bis 180° zu gehen, ohne den Siedepunkten zu nahe zu kommen. Hirn bemerkt, daß die Flüssigkeiten vollkommen von jedem Gas befreit wurden und erörtert die an den unmittelbaren Beobachtungsergebnissen vorgenommenen Berichtigungen. Nachfolgende Tabelle giebt die von Hirn gemäß den Versuchsergebnissen berechneten, verschiedenen Temperaturen zugehörigen Volumina der betreffenden Flüssigkeiten :

1) Wasser.	
Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche : 101,7° bis 181,95°	
Temperatur	Volum
100°	1,04315
120	1,05992
140	1,07949
160	1,10149
180	1,12678
200	1,158996

2) Wasserfreier Alkohol.	
Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche : 19,09° bis 151,3°	
Temperatur	Volum
0°	1
50	1,05429275
100	1,12734849
150	1,24073712
200	1,47664887

(1) Jahresber. f. 1860, 39; f. 1863, 67, 68.

3) *Aether*.

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche :

19,66° bis 120,07°

Die für 30, 60, 90 und 120° berechneten Volumina sind nicht angegeben.

4) *Schwefelkohlenstoff*.

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche :

22,39° bis 145,66°

Temperatur	Volum
0°	1
40	1,04946468
80	1,10607886
120	1,17514788
160	1,26572164

Ausdehnung
von Flüssig-
keiten durch
Erwärmung.

5) *Zweifach-Chlorkohlenstoff*.

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche :

31,29° bis 140,67°

Temperatur	Volum
0°	1
30	1,03488964
70	1,08908998
110	1,15310293
150	1,23296357

6) *Terpentinöl*.

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche :

17,99° bis 139,63°

Temperatur	Volum	Volum nach Kopp's*) Formel
0°	1	1
40	1,03400788	1,03886
80	1,07667013	1,08226
120	1,12452823	1,12848
160	1,17836483	1,17578

*) Jahresber. f. 1855, 38.

Während also die Versuche von Pierre (1) und Kopp (2) die Ausdehnung einer grossen Zahl von Flüssigkeiten zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt unter gewöhnlichem Luftdruck kennen lehrten, geben die Versuche von Hirn für viel bedeutenderen Druck die Ausdehnung von sechs Flüssigkeiten, deren Volumänderungen nach Hirn mit hinreichender Genauigkeit durch folgende Gleichungen sich darstellen.

Wasser zwischen 100 und 200° :

$$V = 1 + 0,00010867875 t + 0,0000030073653 t^2 \\ + 0,0000000028730422 t^3 - 0,000000000066457031 t^4.$$

Alkohol zwischen 30 und 160° :

$$V = 1 + 0,00073892265 t + 0,00001055235 t^2 \\ + 0,000000092480842 t^3 + 0,00000000040413567 t^4.$$

Aether zwischen 30 und 130° :

$$V = 1 + 0,0013489059 t + 0,0000065537 t^2 \\ - 0,000000034490756 t^3 + 0,00000000033772062 t^4.$$

(1) Jahresber. f. 1847/48, 61. Im Original steht S. 90 irrthümlich Petit statt Pierre. — (2) Jahresber. f. 1847/48, 66; f. 1851, 53; f. 1855, 34; f. 1856, 51.

Schwefelkohlenstoff zwischen 30 und 160° :

$$V = 1 + 0,0011680559 t + 0,0000016489598 t^2 \\ - 0,00000000081119062 t^3 + 0,00000000060946589 t^4.$$

Zweifach-Chlorkohlenstoff zwischen 30 und 160° :

$$V = 1 + 0,0010671883 t + 0,0000035651878 t^2 \\ - 0,000000014949281 t^3 + 0,000000000085182318 t^4.$$

Terpentinöl zwischen 30 und 180° :

$$V = 1 + 0,00068661346 t + 0,0000050019897 t^2 \\ - 0,000000025586316 t^3 + 0,000000000069055495 t^4.$$

Ausdehnungs-
coefficient
von Gasen.

G. Salet (1) macht einige allgemeine Bemerkungen über den Begriff des specifischen Gewichts von Gasen und schlägt dann vor, zur Vermeidung gewisser Unzuträglichkeiten den Begriff des Ausdehnungscoefficienten nicht zu fassen als „das Verhältniß des unendlich kleinen Volumzuwachses zu dem zugehörigen unendlich kleinen Temperaturzuwachs, indem man das Volum bei 0° als Ausgangspunkt und Volumeinheit nimmt“, sondern als „das Verhältniß des unendlich kleinen Volumzuwachses zu dem zugehörigen unendlich kleinen Temperaturzuwachs, indem man das unter Voraussetzung eines sich gleich bleibenden Ausdehnungscoefficienten bei 0° sich ergebende Volum als Volumeinheit und Ausgangspunkt nimmt.“ Denkt man sich in einem rechtwinkligen Coordinatensystem die Temperaturen als Abscissen, die zugehörigen Volume als Ordinaten, so ist die Verbindungslinie der letzteren die Volumcurve. Nach der in der vorherigen Begriffsbestimmung enthaltenen Voraussetzung stellt diese Curve sich als gerade Linie dar, welche die Abscissenachse unter einem Winkel schneidet, dessen trigonometrische Tangente der Ausdehnungscoefficient ist. Es bezeichne x das Stück der Abscissenachse vom Durchschnitt der letzteren mit der Volumcurve bis zum Anfangspunkt des Coordinatensystems, ferner Δv den einer Temperaturerhöhung von t auf $t + \Delta t$ Grade ent-

(1) Lab. 1867, 359.

sprechenden Volumzuwachs des Volums 1 bei t^0 , so ergibt die Betrachtung ähnlicher Dreiecke die Beziehung

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = \text{tg } \gamma = \frac{1 + \frac{\Delta v}{x}}{x + t + \Delta t}, \text{ woraus } x = \frac{1 + \frac{\Delta v}{\text{tg } \gamma}}{\text{tg } \gamma} - t + \Delta t.$$

P. Kremers (1) hat unter Zugrundelegung des von Ihm beschriebenen Körpernetzes (2) die relativen Wärmecapacitäten verglichen, welche die Verbindungen erster Ordnung bei mittlerer Temperatur besitzen, und auf Aehnlichkeiten aufmerksam gemacht, welche die Verhältnisse der Wärmecapacität mit denen des Volums zeigen (vgl. S. 37).

Specifische
Wärme.

G. A. Hirn (3) hat mit demselben Apparate, mit welchem Er die Ausdehnung der Flüssigkeiten bestimmte (S. 52), zugleich auch deren Wärmecapacität untersucht und zwar nach der Abkühlungsmethode. Wiewohl diese Methode durch Regnault eine strenge und anderweitig berechnete Beurtheilung erfahren habe, so treffe letztere doch Sein Verfahren nicht, indem durch die Umstände, unter welchen Er die Abkühlungsmethode angewandt habe, die sonstigen Mängel derselben vollständig verschwänden. Das durch eine geeignete Vorrichtung während des Erkaltens ermöglichte allmälige bruchstückweise Zurückschmelzen der bei der Ausdehnung ausgeflossenen Quecksilbermengen lieferte den Anhaltspunkt zur Beurtheilung der jeweiligen Temperaturen der zu untersuchenden Flüssigkeiten. Hirn bespricht die durch wiederholte Beobachtungen erprobte Uebereinstimmung Seiner Versuchsergebnisse und die an letzteren vorgenommenen Berichtigungen. Hirn hat Sich durch Versuche überzeugt, daß das bisher noch nicht auf eine rationelle Weise ausgedrückte sehr verwickelte Gesetz der Abkühlung irgend eines von Luft umgebenen Körpers,

Specifische
Wärme von
Flüssigkeiten.

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 425. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. — (3) Ann. ch. phys. [4] X, 63, 91.

Specifische
Wärme von
Flüssigkeiten.

mit größerer Genauigkeit als durch eine graphische Darstellung, durch die empirische Gleichung

$$D = A \left\{ \frac{[1 + \alpha(29-i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i)(29 + t_1 - i)} + \alpha \log \text{nat.} \left(\frac{29 + t_0 - i}{29 + t_1 - i} \right) \right\}$$

gegeben sei, in welcher D die Dauer der Abkühlung von t_0 auf t_1 für eine äußere Temperatur i bezeichne und A und α zwei Experimentalzahlen vorstellen, von welchen α immer sehr klein sei. Vorstehender Gleichung entspreche die sehr einfache Differentialgleichung

$$D = A \frac{(1 + \alpha t) dt}{(29 + t - i)^2}$$

Aus das Wasser betreffenden Versuchen findet Hirn $A = 30090$, $\alpha = -0,00040527$. Hirn erläutert ferner, wie sich aus der Abkühlung des Wassers verglichen mit derjenigen anderer Flüssigkeiten die Wärmecapacität der letzteren berechnen lasse. Er legt dabei den Satz mit zu Grunde, daß, wenn man die Temperatur (t) als constant voraussetzt, der in der Zeiteinheit durch die Gefäßswände erfolgende Wärmeverlust derselbe sein wird, welches auch die in dem Gefäß enthaltene Flüssigkeit sei. Unter Benutzung der schon von Regnault bezüglich der Wärmecapacität des Wassers, Zweifach-Chlorkohlenstoffs, Schwefelkohlenstoffs, Alkohols, Terpentinöls und Aethers bei dem Druck einer Atmosphäre erhaltenen Ergebnisse hat Hirn für die letzteren fünf Flüssigkeiten die spec. Wärme für viel höhere Temperaturen bestimmt :

Temperatur	Spec. Wärme	
	des Chlorkohlenstoffs	des Schwefelkohlenstoffs
30°	0,207202	0,23878
40	0,2095997	0,242594
50	0,211533	0,246143
60	0,2133591	0,248967
70	0,2149066	0,252141
80	0,2162598	0,255309
90	0,2177109	0,258496
100	0,2195151	0,262172
110	0,220726	0,264901
120	0,221828	0,268137
130	0,2236305	0,271404

Temperatur	Spec. Wärme		Specifische Wärme von Flüssigkeiten.
	des Chlorkohlenstoffs	des Schwefelkohlenstoffs	
140°	0,2260645	0,276782	
150	0,2291287	0,282198	
160	0,2327877	0,288195	
	des Alkohols	des Terpentins	
40°	0,59167637	0,46842116	
80	0,71125991	0,52421905	
120	0,85941618	0,57117195	
160	1,11889145	0,61257810	
	des Aethers		
40°	0,61965067		
70	0,66128878		
100	0,71586594		
130	0,79512984		

Hiernach drückt sich die von der Gewichtseinheit für eine Temperaturerhöhung von 0° auf t° erforderte Wärmemenge durch folgende Gleichungen aus :

Schwefelkohlenstoff :

$$q = 0,22957866 t + 0,00016617369 t^2 \\ - 0,000000071726047 t^3 + 0,0000000025683595 t^4.$$

Zweifach-Chlorkohlenstoff :

$$q = 0,1902982 t + 0,00032882528 t^2 \\ - 0,0000019397407 t^3 + 0,00000000526744 t^4 *)$$

*) Im Original S. 80 steht dieses Glied in Uebereinstimmung mit einer unmittelbar vorausgehenden Gleichung mit dem Zeichen (+), während es in der später S. 31 folgenden Zusammenstellung mit dem Zeichen (—) behaftet ist.

Aether :

$$q = 0,56396 t + 0,00079897 t^2 \\ - 0,000002680042 t^3 + 0,0000000181292 t^4.$$

Alkohol :

$$q = 0,42292 t + 0,00274075 t^2 \\ - 0,000013221 t^3 + 0,0000000506162 t^4.$$

Terpentinsöl :

$$q = 0,40048004 t + 0,000938902 t^2 \\ - 0,000001608486 t^3 + 0,0000000021473 t^4.$$

Die nach vorstehenden Gleichungen für Schwefelkohlenstoff und Zweifach-Chlorkohlenstoff für hohe Temperaturen berechneten Werthe von q zeigen nach Hirn erstaunlich geringe Unterschiede von denjenigen, welche sich aus den

Gleichungen von Regnault (1) ergeben; für Aether und Alkohol findet man dagegen bei entsprechender Vergleichung sehr beträchtliche Unterschiede.

Specifische
Wärme der
Schwefel-
säurehydrate.

L. Pfaunder (2) fand für die Wärmecapacität von drei Schwefelsäurehydraten folgende Zahlen :

				Wärmecapacität
SH_2O_4	zwischen	77° und	13°	0,3413
"	"	98	" 16	0,3542
"	"	137	" 15	0,3740
$\text{SH}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	"	75	" 14	0,4478
"	"	98	" 18	0,4527
$\text{SH}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	"	70	" 14	0,4703
"	"	98	" 16	0,4703

Aus denselben ersieht man : 1) die Wärmecapacität steigt mit dem Wassergehalt und mit der Temperatur; 2) die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit der Temperatur ist am größten beim Monohydrat und verringert sich sehr rasch bei den folgenden Hydraten.

Specifische
Wärme der
Gase.

L. Boltzmann (3) findet, nachdem Er früher (4), um aus der spec. Wärme der Gase unter constantem Druck bezogen auf die Volumeinheit (γ') und derjenigen bei constantem Volum bezogen auf die Volumeinheit (γ) die Anzahl der Atome im Molecül (n) zu berechnen, aus theoretischen Gesichtspunkten die Formel $\frac{2\gamma}{3(\gamma' - \gamma)} = n$ abgeleitet hatte, die Ursache der Nichtübereinstimmung derselben mit der Erfahrung darin, daß Er vorausgesetzt habe, die Temperaturerhöhung der Gase sei mit keiner Leistung von innerer Arbeit verbunden. Da dieselbe aber immer von Veränderungen der Bewegung der Atome im Molecüle be-

(1) Jahresber. f. 1863, 54. — (2) Wien. acad. Ans. 1867, 151; Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 127; J. pr. Chem. CI, 507; Zeitschr. Chem. 1867, 571; Instit. 1867, 415; N. Arch. ph. nat. XXX, 352. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 682. — (4) Das. LIII (2. Abth.), 195.

geleitet sei und da ja die Atome eines Moleculs durch bestimmte Kräfte zusammengehalten würden, so müßte jenen Veränderungen nothwendig im Allgemeinen mit einer inneren Arbeit verbunden sein. Als nun Boltzmann die geleistete innere Arbeit als eine positive mit in Rechnung zog, so zeigte sich, daß die Differenz des Resultats von dem durch die Erfahrung gegebenen noch größer wurde, und Boltzmann glaubte schon auch diesen Erklärungsgrund (trotz der vorhin behaupteten Nothwendigkeit?) derselben verwerfen zu müssen, als Prof. Loschmidt durch theoretische Betrachtungen (die jedoch leider nicht mitgetheilt werden) geleitet auf den glücklichen Gedanken gekommen sei, jene innere Arbeit könne jedoch auch einen negativen Werth haben, so daß außer der zugeführten noch Wärme frei werde. Unter Zugrundelegung dieses Gedankens erneuerte Boltzmann Seine Rechnungen und gelangte zu einem Resultate, das zu der Erfahrung in vollkommen befriedigender Uebereinstimmung stehe. Unter Rücksichtnahme auf die innere Arbeit gestaltet Boltzmann Seine Formel um in $\frac{2\gamma}{s(\gamma' - \gamma)} = n(1 + k)$, worin k die innere Arbeit ausgedrückt in aliquoten Theilen der Vermehrung der im Gase vorhandenen lebendigen Kraft bedeute. Aus dieser Formel könne, wenn man für n jene Werthe einsetzt, welche die Chemie als sehr wahrscheinlich angiebt, k , also die innere Arbeit im Gase berechnet werden, dieselbe komme, wie bereits bemerkt und wie eine Tabelle zeigt, fast immer negativ heraus. Wir können auf die Herleitung dieser Formel hier um so weniger eingehen, als deren Entwicklung offenbar irrige Voraussetzungen in sich schließt. So behauptet Boltzmann, daß bei einer Ausdehnung ohne Temperaturerhöhung keine innere Arbeit geleistet werde, was nur für vollkommene Gase zutrifft, und wendet das unter dieser Voraussetzung erhaltene Resultat auch auf die dem vollkommenen Gaszustand sehr fern stehenden Körper an. Um aus der gegebenen Formel

Specifische
Wärme der
Gase.

Specifische
Wärme der
Gase.

einen Schluss auf den Werth von n ziehen zu können, nimmt Boltzmann eine zweite Relation zwischen n und k aus der spec. Wärme fester Körper her. — Was die Frage der inneren Arbeit anlangt, so scheidet Boltzmann zwei Dinge nicht, die jedenfalls streng auseinander zu halten sind, nämlich die zwischen den Atomen desselben Molecüls bestehenden Anziehungen und die zwischen den Molecülen bestehende Anziehung. Kann letztere vernachlässigt werden, so haben wir es mit einem s. g. vollkommenen Gase zu thun, welches dann nachgewiesenermaßen (1) dem Mariotte'schen Gesetz folgen muß und auch dem Gay-Lussac'schen Gesetz gehorcht. Eine Anziehung zwischen den Molecülen hat zur Folge, daß das Volum stärker abnimmt als dem umgekehrten Verhältniß des wachsenden Drucks entspricht. Nach Versuchen von Regnault (2) zeigt diese Eigenschaft auch die Luft und ist also ein unvollkommenes Gas, was auch durch anderweitige Versuche von Joule und W. Thomson (3) bestätigt wird, nach welchen sogar der Wasserstoff ein nicht ganz vollkommenes Gas ist. Bei der Ausdehnung eines unvollkommenen Gases findet eine der Molecularanziehung entgegenwirkende Leistung innerer Arbeit statt, wogegen Boltzmann fehlt. Was nun die angeblich bezüglich der Anziehung der einzelnen Atome innerhalb des Molecüls beim Erwärmen zu leistende Arbeit anlangt, so scheint deren Annahme nicht sowohl a priori nicht nothwendig, als auch in Hinsicht auf vorliegende, hier nicht näher zu erörternde Thatsachen nicht einmal berechtigt. Die allergeringste Wahrscheinlichkeit möchte aber ein nach Boltzmann in den meisten

(1) Dan. Bernoulli, 1738, *Hydrodynamica*, p. 200 (sectio decima); A. Krönig, *Pogg. Ann.* 1856, XCIX, 315; R. Clausius, *Pogg. Ann.* 1857, C, 353; *Jahresber. f. Physik* von F. Zamminer f. 1857, 35. Vgl. auch S. Subic, 1862, *Grundzüge einer Molecularphysik*, 33. — (2) *Jahresber. f.* 1847/48, 136; f. 1863, 89. — (3) *Jahresber. f.* 1854, 48; vgl. auch *Pogg. Ann.* CXIX, 391 und Verdet, *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur*, 146 und 53.

Fällen negativer Werth für sich haben, besonders wenn hierdurch eine auf irriger Voraussetzung beruhende Formel mehr in Einklang mit der Wirklichkeit kommen sollte (1).

Specifische
Wärme der
Gase.

A. Naumann (2) erkennt — von dem Satz der mechanischen Wärmetheorie ausgehend, daß die in einem Körper enthaltene Wärme ihren Grund habe in Bewegungen seiner Bestandtheile, und insbesondere sich stützend auf die von Clausius (3) entwickelte Theorie der Gase — der einem vollkommenen (dem Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac streng folgenden) Gase bei Temperaturerhöhung unter constantem Druck zugeführten Wärme, also auch der specifischen Wärme gleicher Volume bei constantem Druck, drei verschiedene Verrichtungen zu, nämlich 1) Ausdehnung : Ausdehnungswärme; 2) Vermehrung der fortschreitenden Bewegung der Molecüle : Molecularbewegungswärme; 3) Vermehrung der Bewegung der Atome innerhalb des Molecüls : Atombewegungswärme. Aus von Clausius erwiesenen Beziehungen und den von Regnault (4) ausgeführten Versuchen über specifische Wärme der Gase leitet Naumann den Satz ab, daß von den drei Theilen der specifischen Wärme gleicher Volume bei constantem Druck die Ausdehnungswärme zur Molecularbewegungswärme in dem constanten, für alle vollkommenen Gase gleichen Verhältniß von 2 : 3 stehe, daß ferner die

(1) Boltzmann macht gelegentlich Seiner Abhandlung über Arbeiten von mir einige Bemerkungen, welche den Sinn und die Deutung von mir über die spec. Wärme der Gase (vgl. den folgenden Artikel) mitgetheilte Ergebnisse entstellen. Es ist hier nicht der Ort, die betreffenden Auslassungen näher zu beleuchten, und erlaube ich mir nur, Boltzmann gegenüber daran zu erinnern, daß für Bemerkungen, welche eine Kritik fremder Arbeiten in sich schliessen, die nähere Kenntniß der letzteren eine sonst selbstverständliche Voraussetzung ist. A. N. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 265; Phil. Mag. [4] XXXIV, 205. — (3) Jahresber. f. Physik von F. Zamminer f. 1857, 35; Pogg. Ann. C, 353. — (4) Jahresber. f. 1863, 83; Mémoires de l'académie des sciences de l'Institut impérial de France, t. XXVI.

Specifische
Wärme der
Gase.

Atombewegungswärme der Zahl n der im Molecül enthaltenen Atome proportional sei und zugleich zur Molecularbewegungswärme und Ausdehnungswärme in dem Verhältniß von $n : 3 : 2$ stehe. Da die Ausdehnungswärme (vgl. unten) für den Druck von einer Atmosphäre nahezu 0,068 Wärmeeinheiten beträgt, so hat man

Ausdehnungswärme	= 2. 0,034 Wärmeeinheiten
Molecularbewegungswärme	= 3. 0,034 "
Atombewegungswärme	= n . 0,034 "

$$\text{Spec. Wärme } \gamma' = (n + 5) \cdot 0,034 \quad "$$

Für jeden beliebigen Druck von p^{mm} hat man für die spec. Wärme gleicher Volume bei constantem Druck die allgemeine Gleichung $\gamma' = \frac{(n+5) \cdot 0,034 \cdot p}{760}$. — Für nicht voll-

kommene chemisch sich nahestehende Gase ist, wie durch eine vergleichende Zusammenstellung derselben gezeigt wird, der Unterschied der durch Versuche gefundenen und der für den vollkommenen Gaszustand berechneten spec. Wärme um so größer, je größer das Moleculargewicht ist. — Als Verhältniß der spec. Wärme gleicher Volume bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum ergibt sich für den vollkommenen Gaszustand $\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n+5}{n+3}$; also für Gase, deren Molecül zwei Atome enthält, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und für das Gemenge der beiden letzteren die Luft $= \frac{2+5}{2+3} = 1,400$; für Gase, deren Molecül drei Atome enthält, wie z. B. für den Wasserdampf $= \frac{3+5}{3+3} = 1,333..$; u. s. w. Hiernach berechnet Naumann die Ausdehnungswärme $\gamma' - \gamma$ mit Benutzung der durch den Versuch ermittelten spec. Wärme der Luft (0,23773) aus der Gleichung $\frac{0,23773}{0,23773 - (\gamma' - \gamma)} = 1,4$ zu 0,06792, also nahe zu 0,068 Wärmeeinheiten. Aus diesem Werthe ergibt sich mit Zuhilfenahme bekannter, Ausdehnung, Druck und Gewicht der Luft betreffenden, Versuchswerthe das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit zu 428,47

Metrekilogramm. — Naumann giebt ferner eine vergleichende Betrachtung des von Ihm dargelegten und des von H. Buff und von R. Clausius (1) zur Berechnung der spec. Wärmen eingehaltenen Verfahrens, worauf in Hinsicht auf Körper mit einatomigen Moleculen, als welche Quecksilber und Cadmium gelten, noch einige Bemerkungen folgen und als die niederste denkbare spec. Wärme gleicher Volume bei constantem Druck $5.0,034 = 0,17$ bezeichnet wird.

C. Tomlinson (2) bespricht die Figuren, welche mit einer geringen Menge eines sehr feinen Pulvers vermengtes geschmolzenes Wachs bei der Abkühlung und dem Erstarren zeigt, und berichtet über den Durchgang des electrischen Funkens durch geschmolzenes Wachs und andere fette Substanzen.

Erscheinungen beim Schmelzen und Festwerden fester Substanzen.

P. Pellogio (3) liefs, um das Stofsen siedender Flüssigkeiten zu vermeiden, durch den Tubulus einer als Siedegefäfs dienenden Retorte ein Glasrohr von möglichst grofser lichter Weite fast bis auf den Boden eintauchen; ausfen war dasselbe rechtwinkelig gebogen und fast zur Dicke eines Haarröhrchens ausgezogen, so dafs Communication mit der äufseren Luft stattfand. Da auf diese Weise die Destillation von käuflichem Methylalkohol, von concentrirter Schwefelsäure, von einer Mischung aus zwei Theilen Destillationsrückstand von Petroleum und ein Theil Wasser ruhig verlief, so glaubt Pellogio schliessen zu dürfen, dafs dieselbe Methode der Destillation sich bei allen unter Stofsen siedenden Flüssigkeiten nützlich erweisen werde. Pellogio ist mit Versuchen bezüglich der Einwirkung der Luft auf das Sieden der Flüssigkeit beschäftigt.

Sieden.

J. A. Groshans (4) hat einen Auszug einer von Ihm verfaßten ausführlicheren Schrift (5) gegeben, in welcher

Beziehungen zwischen Siedepunkt u. Zusammensetzung.

(1) Jahresber. f. 1860, 42. — (2) Rep. 36 Br. Assoc., Notices and abstracts, 44. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 396. — (4) Arch. néerland. II, 157. — (5) Études et considérations sur la nature des éléments (corps indécomposés) de la chimie.

Beziehungen
zwischen
Siedepunkt u.
Zusammen-
setzung.

Derselbe bezüglich der Siedepunkte des Wassers und kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Körper, nach der bündigeren und durchsichtigeren Darstellung Lothar Meyer's (1) in Seinem kritischen Bericht über die Schrift von Groshans, die Annahme aufstellt, daß für 28 Stoffe (worunter Wasser, Kohlenwasserstoffe, Aether, Alkohole, Aldehyde, Säuren und Anhydride) der in absoluter (von — 273° C. an gezählter) Temperatur ausgedrückte Siedepunkt derselben proportional sei dem nach der Avogadro'schen Regel bestimmten Moleculargewicht (a) und umgekehrt proportional sei der Anzahl (n) der in einem Molecul enthaltenen Atome, so daß, wenn s den Siedepunkt in Centesimalgraden und C eine für alle diese 28 Stoffe gleiche Constante bezeichnet, die Beziehung gilt

$$273 + s = \frac{a}{n} \cdot C.$$

Die Constante C läßt sich durch Einsetzen der für eine der Substanzen geltenden Werthe bestimmen. So ist z. B. für Wasser $s = 100$, $a = 18$, $n = 3$; folglich $C = 62,167$. Für andere Gruppen kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen gelten statt der vorstehenden Gleichungen andere von der Form

$$273 + s = \frac{a}{n} \cdot \delta \cdot C,$$

worin C dieselbe Constante, δ aber einen Coëfficienten bedeutet, den Groshans als „Deviation“ bezeichnet und welchem Derselbe für die aufeinanderfolgenden Glieder der meisten homologen Reihen gewisse Regelmäßigkeiten zuerkennt. — Groshans erläutert auch einfache Beziehungen Seiner Deviationscoëfficienten zu den bei den Siedepunkten stattfindenden spec. Volumen der betreffenden Flüssigkeiten, deren Zutreffen aber L. Meyer als eine nothwendige Folge der Definition des Deviationscoëfficienten erweist. — Schliesslich benutzt Groshans die bezüglich

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 218.

kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Körper gewonnenen Beziehungen zu Schlüssen über die Zusammensetzung unzerlegter Stoffe.

Beziehungen
zwischen
Siedepunkt u.
Zusammen-
setzung.

H. Kopp (1) hat in Rücksicht auf die in den letzten Jahren bekannt gewordenen Arbeiten (2) über die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} — welche die Existenz isomerer, nur aus zwei Elementen bestehender Verbindungen außer Zweifel gesetzt, welche ferner gezeigt haben, daß für Verbindungen, die früher als in der Beziehung wahrer Homologie zu einander stehend betrachtet wurden, diese Beziehung streng genommen so nicht existire, welche aber dafür auch Reihen wirklich homologer Verbindungen kennen gelehrt haben, deren Glieder größtentheils früher unbekannt, mindestens bezüglich ihrer Constitution unerkannt waren — Seine (3) dem früheren Stand der Kenntnisse entsprechende Zusammenstellung und Betrachtung der Siedepunkte derartiger Kohlenwasserstoffe durch eine neue ersetzt, die auch die von Kekulé (4) gegebene ergänzen soll. Kopp macht zugleich darauf aufmerksam, daß es von Wichtigkeit sei, bis jetzt noch als zufällige erscheinende gleiche Siedepunktsdifferenzen nicht mit denen zu vermen- gen, welche als gleiche durch die Gleichheit der Formel- differenzen bei gleichem chemischem Character der Verbindungen wesentlich bedingt sind. Kopp giebt in der folgenden Tabelle die ihm für das Benzol und die von diesem durch Substitution normaler Alkoholradicale C_nH_{2n+1} an die Stelle von 1, 2 und 3 Atomen Wasserstoff sich ableiten- den Kohlenwasserstoffe bekannten Siedepunkte, für welche Er in der Originalabhandlung Autoritäten aufgeführt hat.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 315. — (2) Siehe diesen und die vorhergehenden Jahresberichte. — (3) Jahresber. f. 1855, 50. — (4) Lehrb. d. org. Chem. II, 524 (1866).

Beziehungen
zwischen
Siedepunkt u.
Zusammen-
setzung.

A.	B.		C.		D.	
	Benzol	einf. substit. Benzol	zweif. substit. Benzol	dreif. substit. Benzol		
	beob.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob. ber.
a) C_6H_6 :	C_6H_6 81-82°					
b) C_7H_8 :		(1) $C_6H_5\{CH_3$ 111-112° 111°				
c) C_8H_{10} :		(2) $C_6H_5\{C_2H_5$ 133-135° 131°, 5(3) $C_6H_4\{CH_3$ 139-140° 139°				
d) C_9H_{12} :		(4) $C_6H_5\{C_2H_5$ 151-153° 152° (5) $C_6H_4\{CH_3$ 159-160° 157,5° (6) $C_6H_3\{CH_3$ 165-166° 166°				
e) $C_{10}H_{14}$:		$C_6H_5\{C_2H_5$ 172,5° (7) $C_6H_4\{CH_3$ 175-178° 176° (9) $C_6H_3\{CH_3$ 183-184° 182,5°				
f) $C_{11}H_{16}$:		(10) $C_6H_5\{C_2H_5$ 198° 198°				
g) $C_{12}H_{18}$:		$C_6H_5\{C_2H_5$ 213,5° (11) $C_6H_4\{CH_3$ 213° 213°				
h) $C_{13}H_{20}$:		$C_6H_5\{C_2H_5$ 234°				
				281,5° (12) $C_6H_3\{CH_3$ 232-233° 232°		

(1) Toluol. (2) Aethylbenzol. (3) Xylol. (4) Cumol aus Cuminsäure. (5) Aethyltoluol. (6) Cumol aus Steinkohlentheer. (7) Cymol. (8) Diäthylbenzol. (9) Aethylxylol. (10) Amylbenzol. (11) Amyltoluol. (12) Amylxylol.

Beziehungen
zwischen
Siedepunkt u.
Zusammen-
setzung.

Innerhalb jeder einzelnen Verticalreihe zeigen die beobachteten Siedepunkte, daß gleichen Formeldifferenzen gleiche Siedepunktsdifferenzen entsprechen. Die als *berechnete* gegebenen Siedepunkte sind aus jedem ersten und dem letzten Glied einer solchen Reihe, für welches eine Siedepunktbeobachtung noch vorliegt, unter dieser Voraussetzung abgeleitet. Der Formeldifferenz $n\text{CH}_2$ entspricht in der Columnne B. eine Siedepunktsdifferenz von $n \cdot 20,5^\circ$; in C. von $n \cdot 18,5^\circ$; in D. von $n \cdot 16,5^\circ$. Kopp sieht diese Differenzen noch nicht als genau festgestellt an, da fast alle angegebenen Siedepunkte nicht corrigirt, indessen mit demselben genauen Thermometer [von Fittig (1)] bestimmt sind. Doch scheint Kopp die Regelmäßigkeit der Aenderung des Siedepunkts in jeder Verticalcolumnne außer Zweifel zu sein. Eine Vergleichung der Siedepunkte in schiefer Richtung (für Aa, Bb, Cc, Dd, oder für Aa, Bc, Ce u. s. w.) erscheint Kopp a priori als unstatthaft und giebt auch in der That im Allgemeinen für dieselbe Formeldifferenz CH_2 nicht gleiche Siedepunktsdifferenzen, schon deshalb, weil in den verschiedenen Verticalcolumnnen die dieser Formeldifferenz entsprechenden Siedepunktsdifferenzen verschieden groß sind. Die Ansicht, daß isomere Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ allgemein verschiedene Siedepunkte besitzen, sei nicht richtig. Zunächst werden Kohlenwasserstoffe, für welche die Summen der Formeln der der Zahl nach gleichen Alkoholradicale gleich sind, denselben Siedepunkt haben, so haben auch die Beobachtungen denselben Siedepunkt ergeben für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix} \right.$ und $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right.$. Ganz nahe derselbe Siedepunkt könne aber auch, nicht als ein wesentlich sondern mehr als ein zufällig gleicher, isomeren Kohlenwasserstoffen von ungleicher Constitution zukommen, wie die Betrachtung der für Bg und Cg oder der für Ch und Dh angegebenen Siedepunkte zeige. Der Lösung der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 160.

Beziehungen
zwischen
Siedepunkt u.
Zusammen-
setzung.

Aufgabe, aus der Molecularformel und dem Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffs auf seine Constitution zu schliessen — ob er ein einfach-, zweifach- oder dreifach-substituirtes Benzol sei — ständen aufer diesem noch andere Hindernisse entgegen. Eine geringere Schwierigkeit erwachse wohl daraus, dafs je nach der Stelle, wo im Benzol die Ersetzung von Wasserstoff durch dasselbe Alkoholradical stattfinde, auch bezüglich des Siedepunkts etwas verschiedene Derivate (1) entstehen könnten. Eine ernstlichere Schwierigkeit erwachse aber daraus, dafs aufer den s. g. normalen Alkoholradicalen auch isomere, s. g. Pseudo- oder Isoalkoholradicale bekannt seien und bekanntlich die Pseudopropyl- oder Isopropyl- Verbindungen niedriger siedeten als die isomeren Verbindungen des normalen Propyls, wie auch die Pseudoamyl- oder Isoamyl-Verbindungen niedriger siedeten als die isomeren Verbindungen des normalen Amyls. Auch im Benzol würden Wasserstoffatome durch Iso- oder Pseudoalkoholradicale ersetzbar sein, und es liefsen sich deshalb Kohlenwasserstoffe erwarten, deren Siedetemperaturen niedriger liegen als diejenigen der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen von gleicher Molecularformel und gleicher Constitution. Kopp weist in dieser Beziehung auf den von Louguinine und Lippmann (2) durch Einwirkung von Chlorobenzol $C_6H_5\{Cl_2H$ auf Zinkäthyl erhaltenen, bei 175 bis 180° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16} = C_6H_5\{C(C_2H_5)_2H$ hin und auf das bei 188° constant siedende Lauro (3), dem nach der Untersuchung seiner Umwandlungsproducte die Constitution $C_6H_5\begin{matrix} \{CH_3 \\ CH_2 \\ C_3H_7 \end{matrix}$ zukommt, während für einen solchen Kohlenwasserstoff, wenn er normales Propyl enthielte, der Siedepunkt 199° zu erwarten wäre. — Kopp ist schliesslich der Meinung,

(1) Vgl. Ernst und Fittig, Ann. Ch. Pharm. CXXXIX, 189. —

(2) Compt. rend. LXV, 349. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 129.

dafs durch die Erkenntnifs so zahlreicher Isomerieen das Statthaben von Siedepunktregelmäßigkeiten nur bestätigt werde und früher als Ausnahmen von solchen Regelmäßigkeiten betrachtete Fälle ihre genügende Erklärung finden.

G. Magnus (1) hat Versuche mitgetheilt, um zu zeigen, dafs die Wasserdämpfe ein so grosses Absorptionsvermögen für Wärme nicht besitzen, wie dies Tyndall (2) und auch Wild (3) behaupten, sondern dafs die betreffenden Beobachtungsergebnisse Letzterer ihren Grund haben in der Verdichtung von Wasserdämpfen an der inneren Wand der Versuchsröhre, wodurch von den auffallenden Wärmestrahlen ein viel gröfserer Antheil absorbiert werde. Diesen Einwendungen gegenüber ist auf weitere Versuche Tyndall's (4) aufmerksam zu machen, bei welchen Dieser theilweise die Versuchsröhre verlassen und einen Theil der freien Atmosphäre durch einen anderen feuchteren oder trockeneren ersetzt hat.

Diathermanie des Wasserdampfes.

Bussy und Buignet (5) haben ihre früheren (6) Untersuchungen über die beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten eintretenden Temperaturänderungen fortgesetzt, und zwar unter folgendem Gesichtspunkt. Damit die bis jetzt beobachtete Temperaturniedrigung für die in Betracht gekommenen Mischungen mit Recht einer besonderen Ursache, der Zerstreuung oder Diffusion der Molecüle, zugeschrieben werden könne, fehle der Nachweis, dafs dieselbe nicht einem, in Folge einer während der Lösung eintretenden Vergröfserung der Wärmecapacität stattfindenden

Wärmeveränderungen beim Mischen von Flüssigkeiten.

(1) Pogg. Ann. CXXX, 207; Phil. Mag. [4] XXXIII, 418; vgl. Jahresber. f. 1866, 20. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 29. — (3) Jahresber. f. 1866, 21. — (4) „Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung“ von John Tyndall, deutsche Ausgabe durch H. Helmholtz und G. Wiedemann, S. 485 ff. — (5) Compt. rend. LXIV, 330, 411; J. pharm. [4] V, 241; Instit. 1867, 65; Bull. soc. chim. [2] VIII, 160; Chem. Centr. 1867, 1073. — (6) Jahresber. f. 1864, 62.

Wärmevor-
gänge beim
Mischen von
Flüssigkeiten.

Latentwerden von Wärme beizumessen sei. Denn wenn bei der Mischung zweier Flüssigkeiten die Wärmecapacität des Mischproductes grösser werde, als die mittlere Wärmecapacität der gemischten Körper, so müsse hierdurch allein eine Temperaturerniedrigung eintreten. Wenn nun die Vergrößerung der Wärmecapacität zur Erklärung der Abkühlung hinreiche, so sei die Einführung einer anderen Ursache nicht mehr berechtigt. Um diese Frage zu lösen haben Bussy und Buignet die Wärmecapacitäten der Mischungen im Vergleich mit denjenigen ihrer Bestandtheile untersucht und die bei jeder Mischung absorbirten oder entbundenen Wärmemengen bestimmt. Die Ergebnisse der ausgeführten Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Substanzen	Gewichtsmenge in Grm.	Zahl der Äquivalente	Spec. Wärme *)	Mittlere Wärmecapacität der Bestandtheile	Beobachtete Wärmecapacität der Mischung *)	Temperaturänderung **)	Gesamte entwickelte Wärmemenge in Wärmeeinheiten **)	Volum der Mischung in Procenten der Summe der Volume der Bestandtheile
Wasser	50,00	3	1,0000	0,7940	0,8317	— 9,75°	— 894,08	94,65
Blausäure	50,00	1	0,5881					
Alkohol	37,70	1	0,5790	0,3666	0,3903	— 5,90	— 231,20	101,70
Schwefelkohlenstoff	62,30	2	0,2381					
Chloroform	50,00	1	0,2250	0,2315	0,2266	— 5,10	— 141,29	100,65
Schwefelkohlenstoff	50,00	3 ¹ / ₇	0,2381					
Alkohol	45,32	1	0,5790	0,5540	0,5642	— 3,60	— 184,04	99,09
Aether	54,68	1 ¹ / ₂	0,5334					
Aether	39,36	1	0,5334	0,3543	0,3673	— 3,60	— 161,80	100,29
Schwefelkohlenstoff	60,64	1 ¹ / ₂	0,2381					
Chloroform	91,22	4	0,2250	0,2561	0,2740	— 2,40	— 71,62	100,04
Alkohol	8,78	1	0,5790					
Chloroform	60,66	1	0,2250	0,3642	0,3890	+ 2,40	+ 177,53	99,67
Alkohol	39,34	1 ³ / ₂	0,5790					
Wasser	54,00	6	1,0000	0,8063	0,9047	+ 8,30	+ 803,65	96,43
Alkohol	46,00	1	0,5790					
Aether	33,33	1 ³ / ₅	0,5334	0,3278	0,3610	+ 14,40	+ 629,74	98,70
Chloroform	66,67	1	0,2250					

*) Für eine Temperatur von 18,50°. **) Das Zeichen (—) bedeutet Temperaturerniedrigung und Wärmeabsorption, das Zeichen (+) Temperaturerhöhung und Wärmeentwicklung.

Von neun untersuchten Mischungen ergaben also sechs

eine Temperaturerniedrigung, drei eine Wärmeentwicklung. Gerade die drei letzteren zeigen eine noch bedeutendere Vergrößerung der Wärmecapacität als die sechs sich abkühlenden Mischungen, und diese wirkt hier der während der Mischung beobachteten Temperaturerhöhung entgegen. Doch zeigen diese drei Mischungen zugleich eine beträchtliche Volumverminderung, deren Einfluss im entgegengesetzten Sinn desjenigen der vermehrten Wärmecapacität sich äußert. — Von den sechs eine Abkühlung ergebenden Mischungen zeigen fünf eine Vermehrung der Wärmecapacität; aber für keine derselben reiche dieser Zuwachs hin, um von der ganzen verschwundenen Wärmemenge Rechenschaft zu geben. Unter diesen fünf Mischungen zeigen zwar drei eine kleine Volumvermehrung, welche zur Erklärung der verschwundenen Wärme angerufen werden könnte; aber die Mischung von Alkohol und Aether und besonders diejenige von Blausäure und Wasser zeigen eine beträchtliche, wohl jedenfalls mit Wärmeentwicklung verbundene Zusammenziehung. Für beide ist demnach eine derartige Erklärung der verschwundenen Wärme, von welcher auch die vermehrte Wärmecapacität nur einen kleinen Bruchtheil in Anspruch nehme, ganz unmöglich. Diese beiden Beispiele beweisen somit, nach Bussy und Buignet, daß (unabhängig von dem durch Volumänderungen möglichen und von dem aus einer Wechselwirkung noch unbekannter Ursachen, welche die Wärmecapacitätsänderungen bedingen, sich ableitenden Wärmeverlust) eine anderweitige Ursache besteht, welche für sich eine die Verbindungswärme der Flüssigkeiten manchmal erreichende oder selbst übertreffende Wärmeabsorption herbeiführt.

Berthelot (1) findet durch die Untersuchungen von Bussy und Buignet Seine bezüglich des Einflusses der (Anfangs-) Temperatur auf die entwickelten oder absor-

Wärmever-
gänge beim
Mischen von
Flüssigkeiten.

(1) Compt. rend. LXIV, 410; J. pharm. [4] V, 338; Chem. Centr. 1867, 1079.

Wärmever-
änderungen beim
Mischen von
Flüssigkeiten.

birten Wärmemengen aufgestellte Formel (1) $Q_T = Q_t + U - V$ bewahrheitet. Hat man nämlich zwei Flüssigkeiten der Art, wie Bussy und Buignet sie zu ihren Mischversuchen anwandten, so ist

$$U = (mc + m'c')(T - t), \quad V = (m + m')C(T - t),$$

wenn m, m' die Gewichtsmengen der aufeinander einwirkenden Körper, c, c' ihre mittleren specifischen Wärmen für das Temperaturintervall $T - t$ und C die mittlere spec. Wärme des Mischproducts für dasselbe Temperaturintervall bezeichnen. $\frac{mc + m'c'}{m + m'}$ ist die in obiger Tabelle „mittlere Wärmecapazität der Bestandtheile“ benannte Wärmemenge. Wenn nun die Mischung zweier Flüssigkeiten unter Wärmeentwicklung statthat, so sagt die Formel, daß bei steigender Anfangstemperatur die ganze entwickelte Wärmemenge wächst, constant bleibt oder sich vermindert, je nachdem

$$mc + m'c' \begin{cases} \geq \\ \leq \end{cases} (m + m') C \text{ d. h. } \frac{mc + m'c'}{m + m'} \begin{cases} \leq \\ \geq \end{cases} C.$$

Wenn dagegen die Mischung unter Wärmeabsorption statthat, so wird bei steigender Anfangstemperatur die ganze absorbirte Wärmemenge wachsen, constant bleiben oder sich vermindern, je nachdem

$$mc + m'c' \begin{cases} \leq \\ \geq \end{cases} (m + m') C \text{ d. h. } \frac{mc + m'c'}{m + m'} \begin{cases} \geq \\ \leq \end{cases} C.$$

Dem entsprechend zeigt nach früheren Versuchen von Bussy und Buignet (2) eine Mischung von Blausäure und Wasser (für welche nach obiger Tabelle (3) $C = 0,832$ und $\frac{mc + m'c'}{m + m'} = 0,794$ ist) bei der Anfangstemperatur 14° eine Temperaturerniedrigung von $9,75^\circ$, bei der Anfangstemperatur 0° eine Temperaturerniedrigung von $6,40$. In gleichem Sinne verhält sich die Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol (2), bei $21,9^\circ$ beträgt die Temperaturerniedrigung $5,6^\circ$, bei 0° nur 3° . — Ferner hält es Ber-

(1) Jahresber. f. 1865, 49. — (2) Jahresber. f. 1864, 66. — (3) S. 70.

thelot für wahrscheinlich, daß die spec. Wärmen der Mischungen, wie diejenigen der einfachen Flüssigkeiten, sich mit der Temperatur rasch ändern. Wenn ihr Unterschied

Wärmever-
gänge beim
Mischen von
Flüssigkeiten.

von $\frac{mc + m'c'}{m + m'}$ während eines gewissen Temperaturintervalls dasselbe Vorzeichen behält, so kommt man zu dem Schluß, daß die durch eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol hervorgebrachte Temperaturerniedrigung bei einer Anfangstemperatur von wenig unterhalb 0° Null werden und bei weiterem Sinken der Anfangstemperatur in eine Temperaturerhöhung übergehen muß. Diese Umkehrung der Erscheinung werde in den meisten Fällen stattfinden, wenn die beim Mischen eintretende Temperaturerniedrigung mit einer beträchtlichen Zunahme der spec. Wärme des Mischproductes zusammenfalle.

Berthelot (1) stellt den allgemeinen Grundsatz auf, daß jede chemische Reaction, welche eine beträchtliche Wärmeentwicklung liefern kann, nothwendig und direct vor sich geht, wenn erstens der Grundbedingung genügt ist, daß dieselbe in die Kategorie derjenigen gehört, die sich in sehr kurzer Zeit vollziehen. Dabei muß zweitens die Reaction sich entweder bei der anfänglichen Temperatur von selbst einleiten, oder durch Temperaturerhöhung oder auf andere Weise einleitbar sein, und ferner sollen drittens die ursprünglichen Körper und die resultirenden denselben Typen angehören, d. h. dieselben chemischen Functionen zeigen, eine Bedingung, welche Berthelot nicht für unumgänglich hält, sondern nur aufstellt, um das Voraussehen der Erscheinungen zu vereinfachen. Berthelot erklärt hierdurch z. B. auch die Zersetzung einiger Chlormetalle durch Jodwasserstoff, da bei diesen Reactionen, wie eine Vergleichung der betreffenden Verbindungswärmen lehrt, Wärmeentwicklung statthaben muß.

Einfluß der
Wärmever-
gänge auf
Bildung und
Zersetzung
chemischer
Verbindun-
gen.

(1) Compt rend. LXIV, 418; J. pharm. V, 386.

Einfluss der
Wärmever-
läufe auf
Bildung und
Zersetzung
chemischer
Verbindun-
gen.

Berthelot (1) macht in Bezug auf die von Ihm (2) beobachtete Thatsache, dass gewisse Kohlenwasserstoffe in der Rothglühhitze leicht aufeinander einwirken, während andere Kohlenwasserstoffe wie, z. B. Formen, nur schwierig mit Benzol und den übrigen Kohlenwasserstoffen in Wechselwirkung treten, und Wasser, Kohlensäure und Ammoniak sich eben so dem Benzol gegenüber verhalten, darauf aufmerksam, dass die mit Leichtigkeit direct einwirkenden Körper unter Absorption oder wenigstens ohne merkliche Entbindung von Wärme sich aus den sie zusammensetzenden Elementen ableiten, während eine gleiche Ableitung der schwierig direct einwirkenden Körper eine beträchtliche Wärmeentbindung zeigt, wie folgende Zusammenstellung lehrt :

Schwierig einwirkende Körper :

	Zusammen- setzung	Gewichts- menge	Bei der Bildung aus den Elementen ent- wickelte Wärme
Wasser	H_2O	18	69000
Kohlensäure . . .	CO_2	44	94000
Sumpfgas	CH_4	16	22000 *)
Ammoniak	NH_3	17	23000

Leicht einwirkende Körper :

Aethylen	C_2H_4	28	— 8000 **)
Acetylen	C_2H_2	26	— 44000

*) Jahresber. f. 1865, 58. **) Negative entwickelte Wärme = absorbirte Wärme.

Die Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich leicht aus den von Berthelot (3) bezüglich der bei den chemischen Vorgängen entwickelten Wärme angewandten allgemeinen Grundsätzen.

H. W. Schröder vander Kolk (4) behandelt denselben Gegenstand umfassender und vorzugsweise auf die Betrachtung gasförmiger Körper eingehend. Derselbe kommt auf Seine früher (5) entwickelten Ansichten zurück und

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 94; Bull. soc. chim. [2] VII, 122. —

(2) Vgl. bei „Kohlenwasserstoffe“. — (3) Jahresber. f. 1865, 47. —

(4) Pogg. Ann. CXXXI, 277, 408; im Ausg. Zeitschr. Chem. 1868, 188.

— (5) Jahresber. f. 1864, 84.

führt dieselben weiter aus. v. d. Kolk macht auf die wahre Bedeutung der Favre'schen Zahlen (1) aufmerksam. Ist nämlich t die Anfangs- und Endtemperatur und τ die, bei welcher die Verbindung stattfindet, so wird die Wärmemenge A absorbirt, um die Körper von t bis τ zu erhitzen, und es wird entwickelt die Verbindungswärme W bei der Temperatur τ , so wie die Wärmemenge B , wenn der gebildete Körper von τ bis t abgekühlt wird. Die Favre'sche Zahl ist nun $F = W + B - A$. W ist die eigentliche Verbindungswärme, welche von F der Energiedifferenz wohl zu unterscheiden ist und aus dieser berechnet werden kann, wenn A und B bekannt sind. Ist Letzteres nicht der Fall, so ist man auf die Zahl F beschränkt, welche öfters für eine erste Annäherung hinreicht. Die Zahl W giebt nun die bei der stattfindenden Verbindung verbrauchte chemische Arbeit an, eignet sich also besser zur Vergleichung der verschiedenen Reactionen als F und hat jedenfalls eine bestimmte physikalische Bedeutung. Nach dieser Definition kann man nicht reden von der Verbindungswärme von NO , da dieses sich nicht direct bildet, wohl aber von seiner Energiedifferenz. Völlig vergleichbar sind die Werthe von W indess doch nicht, da die Körper oft in verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen. So läßt sich z. B. die Verbindungswärme bei der Bildung von Wasserdampf aus Knallgas nicht vergleichen mit der von festem Zink mit gasförmigem Sauerstoff zu festem Zinkoxyd. — Bei denjenigen Verbindungen, bei welchen Contraction stattfindet, übertrifft die Energiedifferenz unter constantem Druck diejenige bei constantem Volum. — Indem v. d. Kolk auf die von Berthelot (2) angestellten Betrachtungen verweist, läßt Er einige Anwendungen auf chemische Wirkungen folgen. Die zusammengesetzten Gase können sich bilden 1) mittelst einer erhitzten Röhre; 2) mittelst katalytischen

Einfluß der
Wärmever-
läufe auf
Bildung und
Zersetzung
chemischer
Verbindun-
gen.

(1) Jahresber. f. 1853, 18. — (2) Jahresber. f. 1865, 47.

Einfluss der
Wärmevor-
gänge auf
Bildung und
Zersetzung
chemischer
Verbindun-
gen.

lytischer Wirkung; 3) mittelst des electrischen Funkens; 4) mittelst gewöhnlicher Verbrennung (1). Der weiteren Betrachtung legt v. d. Kolk folgende Eintheilung der Gase zu Grund, deren Formeln die von Favre (für Cyan die von Dulong) herrührenden Zahlen der auf äquivalente Mengen der Gase ($H = 1$ Grm.) bezogenen Verbindungswärmen in Wärmeeinheiten beigelegt sind, welche also angeben, wie viel Energie im gebildeten Körper sich weniger befindet als in den Componenten.

a.	b.	c.
Gase, welche weniger Energie als die Componenten haben und sich bei einfacher Erhitzung bilden.	Gase, welche weniger Energie als die Componenten haben und sich nicht bei einfacher Erhitzung bilden.	Gase, welche mehr Energie als die Componenten haben.
HO 29413 *)	NO ₄	NO — 8724
CO 14838	NO ₂	ClO — 7370
CO ₂ 48480	NH ₃ 22728	(in Lösung)
SO ₂ 35520	SH 2741	JH — 3606
ClH 23783	C ₂ H ₄ 22000 **)	C ₂ N — 38994
BrH 9322		CS ₂ — 9659
PCl ₃ 94804		C ₄ H ₄ — 8000 †)
PCl ₅ 100373		
AsCl ₃ 71883		

Von den Verbindungen der Gruppe c wird nur CS₂ bei einfacher Erhitzung gebildet.

*) Favre und Silbermann haben an der Stelle (Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 399), auf welche v. d. Kolk (Pogg. Ann. CXXXI, 283) verweist, als Mittel von sechs Bestimmungen die Zahl 34462, welche sich auf die Energiedifferenz zwischen neun Gewichtseinheiten flüssigem Wasser von gewöhnlicher Temperatur (in diesem Falle von 12° C.) und den es bildenden Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff von derselben Temperatur bezieht. Die von v. d. Kolk oben aufgeführte Zahl 29413 soll die Energiedifferenz zwischen gasförmigem Wasser von gewöhnlicher Temperatur und den es bildenden Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff bei derselben Temperatur darstellen. **) Berthelot, Jahresber. f. 1865, 53. †) Berthelot, Ann. ch. phys. [4] VI, 376.

Bei *Erwärmung* verbreitet sich entweder die an einer einzelnen Stelle erregte Wirkung in die ganze Masse, oder die Wirkung beschränkt sich auf die Erregungsstelle. Das letztere findet statt, wo die Wirkung von Wärmeabsorption begleitet ist; wird dagegen Wärme frei, so kann der

(1) Unter gewöhnlicher Verbrennung versteht v. d. Kolk eine bei *Erwärmung* stattfindende chemische Wirkung, welche eine zur Fortsetzung der einmal eingeleiteten Wirkung hinreichende Wärmemenge entwickelt.

Maß der
Wärmever-
läufe auf
Bildung und
Zersetzung
chemischer
Verbindun-
gen

Fall eintreten, daß diese entwickelte Wärme die Wirkung weiter fortpflanzt; findet dies in sehr kurzer Zeit statt, so heißt die Verbindung explosiv. Wenn ein Gas der Gattung c, wie der Schwefelkohlenstoff, sich in einer erhitzten Röhre bilden kann, wird die Vereinigung nie eine explosive, sondern in der Regel nur eine theilweise sein. (Theilweise Vereinigung kann überhaupt stattfinden, entweder wenn die freiwerdende Wärme zu gering ist, oder wenn sie zu stark ist und die Gase über ihre Zerlegungstemperatur erhitzt.) Bei der Zerlegung muß offenbar das Entgegengesetzte stattfinden. Wo, wie bei HO , CO_2 , die Vereinigung explosiv ist, muß die Zerlegung eine partielle sein; dagegen werden sich die Gase c, wie NO , ClO , in der Regel vollständig zerlegen und mitunter, wie ClO , unter Explosion. Mittelst *katalytischer Wirkung* können sich nur Gase der Gattungen a und b, nie solche der Gattung c bilden. Die Wirkung des *electrischen Funkens* ist theilweise eine thermische, woraus folgt, daß Funken von hinreichender Intensität alle Gase in ihre Elemente zersetzen. Ist der Strom weniger intensiv und also die entwickelte Hitze eine geringere, so können Vereinigungen stattfinden, explosive jedoch nur bei der Gattung a. Bei den Gasen c kann Vereinigung nur auf dem Wege des Funkens stattfinden, da dieser hier außer der Affinitätszunahme die zur Verbindung erforderliche Energie liefern muß. Bei der Zerlegung mittelst des electrischen Funkens findet die Wirkung wieder auf dem Wege des Funkens statt, geschieht also ohne Explosion, wenn die Vereinigung explosiv ist, da bei der Zersetzung wieder Energie von dem Funken geliefert werden muß; nur die Zersetzung der Gase c kann explosiv sein. Ist also die Vereinigung explosiv, so ist die Zersetzung es nie, und umgekehrt. Es kann aber vorkommen, daß in keinem Falle Explosion eintritt. Dieses Verhalten beruht indessen auf der Voraussetzung, daß die mit der Temperatur sich ändernde Verbindungswärme nicht das Zeichen wechselt. Durch *Verbrennung* können nur Gase a erzeugt werden

Einfluß der
Wärmever-
gänge auf
Bildung und
Zersetzung
chemischer
Verbindun-
gen.

unter der Bedingung, daß die Verbindungswärme zur Unterhaltung der Verbrennung ausreicht. Im Allgemeinen fällt die Verbrennlichkeit von Gasen mit der explosiven Vereinigung mittelst des electrischen Funkens zusammen. Auch für zusammengesetzte Gase schließt v. d. Kolk aus bei der betreffenden Umsetzung mangelnder Verbindungswärme auf Unverbrennlichkeit. — v. d. Kolk betrachtet noch die thermischen Verhältnisse einiger Stickstoffverbindungen und leitet aus vorgefundenen Versuchsergebnissen folgende Tabelle ab, in welcher die Zahlen in Wärmeeinheiten angegeben, um wie viel die Energie im Compositum von derjenigen der Elemente übertroffen wird (1):

NO	— 8724
NO ₂	< 22968
NO ₂ (in Lösung)	< 22968 — 6614 = 16354
NO ₄	< 22968 + 12500 = 35468
NO ₆ (in Lösung)	< 22968 + 20655 = 43623

Diese Zahlen zeigen, daß NO₄ beständiger ist als NO₂ und daß NO₆ in Lösung am beständigsten ist. Wasserfreies NO₅ ist aber sehr wenig beständig; es löst sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und hat also viel mehr Energie als die Lösung; es zersetzt sich bei 75° in NO₄ und O unter Wärmeentwicklung und hat also jedenfalls mehr Energie als NO₄. — v. d. Kolk führt ferner für den in Seiner früheren Mittheilung aufgestellten Satz, daß bei Körpern, welche durch Erwärmen unter Wärmeentwicklung sich in einen anderen Zustand umsetzen, bei nachfolgender Abkühlung die entgegengesetzte Wirkung nicht stattfindet, weitere Beispiele auf, u. a. auch das thermische Verhalten des *Gadolinit* und *Samarakit* (2), welche, nachdem sie einmal erglüht sind, nach Erkaltung nicht mehr zum Erglühen gebracht werden können und zugleich den Reagentien größeren Widerstand bieten. Diese Erschei-

(1) Im Original (Pogg. Ann. CXXXI, 417) heißt es, offenbar irriger Weise, „um wie viel die Energie im Compositum diejenige der Elemente übertrifft“. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 33.

ung hänge direct weder mit einer Aenderung des Volums noch mit einer solchen der Wärmecapacität zusammen, sondern werde durch eine Abnahme der Energie bedingt; Wärme werde frei, der Körper erglühe und sei dann wegen seines geringeren Energiegehaltes beständiger.

Einfluß der
Wärmever-
gänge auf
Bildung und
Zersetzung
chemischer
Verbindun-
gen.

Schröder van der Kolk läßt bezüglich der Affinität die zwischen zwei Atomen wirkende Kraft abhängig sein: 1) von der Natur der beiden Atome; 2) von der Richtung; 3) von der Entfernung; 4) von der Einwirkung benachbarter Atome. Die Wirkung der Aethermoleculle, Schwingungszustände und electriche Wirkungen gehören übrigens zu den Daten, über welche man zur Erklärung der chemischen Erscheinungen verfügen könne. Die mit dem Namen „Affinität“ belegte Gesamtkraft könne also zwischen zwei Körpern je nach den Umständen sehr verschieden sein, wie sie z. B. mit der Temperatur sich ändere. Im Allgemeinen müsse bei der Erklärung jeder chemischen Erscheinung zuerst der Einfluß der besprochenen Wärmewirkungen erforscht werden; was sich in dieser Weise nicht erklären lasse, liege im Gebiet der Affinität.

Bezüglich der unter dem Namen der Dissociationser-
scheinungen zusammengefaßten Vorgänge scheinen durch
die fortwährend wachsende Zahl einschlagender Thatsachen
und die vielseitige Discussion derselben die seitherigen ver-
schiedenen Ansichten immer mehr übereinzukommen. Wäh-
rend H. Sainte-Claire Deville (1) noch vor Kurzem
bezüglich der von A. Wurtz (2) an Bromwasserstoff-
Amylen gemachten Beobachtungen die Berechtigung der
Annahme eines veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten
hervorhob, geht aus einer späteren Abhandlung Desselben (3)
hervor, daß Er jetzt bezüglich des Bromwasserstoff-Amy-
lens und verwandter Körper, für welche Wurtz unterdeß
Seine Beobachtungen erweitert hat (4), sich zu der Wurtz'-

(1) Jahresber. f. 1865, 37. — (2) Jahresber. f. 1865, 35. — (3) Compt. rend. LXIV, 66; Instit. 1867, 17. — (4) Jahresber. f. 1866, 39.

Dissociation. schen Auffassung der abnormen Dampfdichten dieser Körper bekannt und letztere gleichfalls dem Dissociationsgebiet einverleibt hat. Deville hält nämlich gerade das Verhalten des Bromwasserstoff-Amylens den Einwürfen Schröder van der Kolk's (1), welcher die Berechtigung der Annahme einer theilweisen Zersetzung bestreitet, insoweit sich dieselbe nicht auf eine zur vollständigen Zersetzung ungenügende Wärmezufuhr (2) zurückführen lasse, entgegen, und ist schliesslich der Meinung, dass man in den Dampfdichtebestimmungen von Cahours (3) und Wurtz (4) unabweisliche Belege finde von Dissociation, d. h. von theilweiser Zersetzung bei einer gegebenen Temperatur und von allmählicher Zersetzung bei wachsenden Temperaturen. Schröder van der Kolk (5) versucht, der Erwiderung H. Deville's gegenüber, Seinen Haupteinwand aufrecht zu erhalten, dass nämlich die Erscheinungen, welche Deville mittelst Seiner Theorie einer *décomposition partielle* zu erklären versucht, sich fast ganz aus bekannten Wärmeerscheinungen ableiten lassen. Es scheine Ihm, dass von einer neuen Theorie erst dann die Rede sein könne, wenn der Einfluss aller bekannten Wirkungen, wie die der Wärme, erforscht sei; doch wolle Er nicht behaupten, dass alle diese Erscheinungen lediglich in der Wärmeabsorption ihre Erklärung finden müßten. v. d. Kolk behauptet hiernach wiederholt (6) die Möglichkeit, aus einer Moleculartheorie der chemischen Verbindungen eine theilweise Zersetzung abzuleiten, und freut sich über den Versuch L. Pfäundler's, die Grundzüge einer solchen Theorie der theilweisen Zersetzung zu liefern. Bezüglich des von Deville zuerst und jetzt häufig gebrauchten Ausdrucks „Dissociationstension“

(1) Pogg. Ann. CXXIX, 481; Arch. néerland. I, 418; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 185. — (2) Pogg. Ann. CXXIX, 505. — (3) Jahresber. f. 1847/48, 363; f. 1866, 41. — (4) Jahresber. f. 1865, 35; f. 1866, 39. — (5) Pogg. Ann. CXXXI, 425; Arch. néerland. II, 221. — (6) Vgl. Pogg. Ann. CXXIX 507.

sei Folgendes bemerkt. Deville bezeichnete früher (1) ^{Dissociation.} mit *Dissociationstension* „die relative, mit der ganzen der Einwirkung der Hitze unterworfenen Masse verglichene, Menge eines Körpers, welcher sich in seinem eigenen Dampfe zersetzt.“ Später sagt Deville (2): „Wenn man das Sieden der vollständigen Zersetzung vergleicht, so würde die Dampfspannung unterhalb des Siedepunktes der Dissociationstension (der theilweisen Zersetzung) entsprechen.“ Deville (3) drückt dem letzteren gemäß die Dissociationstension in Millimetern Quecksilberhöhe aus. Hat z. B. der Wasserdampf (4) sich theilweise zersetzt, befindet sich also in einem Gefäße Wasserdampf und Knallgas, und ist der Gesamtdruck = 760^{mm} , so berechnet Deville den Partialdruck des gebildeten Knallgases und nennt diesen die Dissociationstension des Wasserdampfes bei der herrschenden Temperatur. In neuerer Zeit berechnete Deville (5) aber, worauf A. Naumann (6) aufmerksam gemacht hat, in Folge unrichtiger Formeln falsche Zahlen für die, verschiedenen Temperaturen entsprechende, Dissociationstension des Bromwasserstoff-Amylens.

L. Pfaundler (7) hat der von R. Clausius (8) gegebenen Erklärung des Vorgangs der Verdampfung eine Theorie der Dissociationserscheinungen nachgebildet, welche die Schwierigkeit der Annahme einer theilweisen Zersetzung bei derselben Temperatur beseitigt und die bei steigenden Temperaturen zunehmende Zersetzung erklärt. Pfaundler überträgt die Clausius'sche Hypothese unmittelbar auf eine gewisse Klasse von Dissociationsvorgängen, für welche

(1) Compt. rend. LVI, 730; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 109. —

(2) Bull. soc. chim. Févr. 1866, 115. — (3) Compt. rend. LXIII, 19; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 46. — (4) Vgl. Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. CXXIX, 495 und Deville, Compt. rend. LXIV, 71, Anmerkung. — (5) Compt. rend. LXIV, 71. — (6) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 343. — (7) Pogg. Ann. CXXXI, 55; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 57a. — (8) Jahresber. über die Fortschritte der Physik, von F. Zaminer, f. 1857, 40.

Jahresbericht f. Chem. u. s. w. für 1867.

Dissociation. Er als Beispiel die Zersetzung des kohlensauren Kalks wählt. Im geschlossenen Raume erhitzt erleidet der kohlensaure Kalk von einer gewissen Temperatur an eine Dissociation, d. h. eine Anzahl seiner Molecüle, deren innere Bewegung das Maximum überschritten hat, zersetzt sich (vgl. S. 85); die freigewordenen Molecüle der Kohlensäure bewegen sich im Raume geradlinig fort und vermehren sich so lange, bis die in der Zeiteinheit wieder aufgenommenen eben so zahlreich geworden sind, als die abgestoßenen. Läßt man die Temperatur um ein Weniges sinken, so wird die Anzahl der aufgenommenen Molecüle größer, als die der abgestoßenen. Die Substanz absorbiert daher Kohlensäure. Verdrängt man nun die Kohlensäuremolecüle im Raume durch Luft (oder ein anderes indifferentes Gas), so hört deswegen das Abstoßen der Kohlensäuremolecüle nicht auf, weil die Ursache nicht aufgehoben ist, wohl aber die Aufnahme von Molecülen, weil sie fortgeführt werden. Der kohlensaure Kalk entwickelt also Kohlensäure im Luftstrom bei derselben Temperatur, bei der ohne Luft dieselbe absorbiert wird. Der Luftstrom verhält sich demnach dem kohlensauren Kalk und der Kohlensäure gegenüber gerade so, wie gegenüber einer wasserhaltigen Substanz, die getrocknet werden soll. — Behufs Erklärung der Dissociation der Dämpfe stellt Pfaundler die Hypothese auf, daß im Dampfe einer theilweise zersetzten Verbindung bei gleichbleibender Temperatur eine eben so große Anzahl von Molecülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt, unter der nothwendigen Voraussetzung, daß sich gleichzeitig nicht alle Molecüle in demselben Bewegungszustand befinden. Der Vorgang der Zersetzung einer Verbindung AB wäre folgendermaßen zu denken: So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Molecüle die Zusammensetzung AB . Sie bewegen sich geradlinig fort. Außerdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Molecüle gegeneinander. Diese Bewegung der Bestandtheile ist aber (so wenig wie die geradlinige) nicht bei allen

Moleculen gleich groß; denn wäre sie es auch in einem gegebenen Moment, so könnte sie es in Folge der Zusammenstöße und der Stöße an die Wände nicht bleiben. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich groß und in bestimmtem Verhältniß zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Moleculle. In den einzelnen Moleculen muß sie aber bald größer bald kleiner sein. Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher die Steigerung der inneren Bewegung bei jenen Moleculen, bei welchen sie im Momente schon sehr groß ist, so groß werden, daß sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile A und B führt. Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Moleculle geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Moleculle jenes Maximum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Diefß wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen und die Menge der gespaltenen Moleculle fortwährend vermehren. Diese werden sich aber zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden gespaltenen Moleculle können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, daß aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine größere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mußten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur muß folglich die Vermehrung der freien Theilmoleculle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraums wieder vereinigenden Moleculle so groß geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkt an herrscht dann Gleichgewicht zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so muß die Anzahl der sich spaltenden Moleculle größer, zugleich die der sich wieder vereinigenden

Dissociation. Moleculë zunächst wieder kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt sein, wenn die Anzahl der im freien Zustand befindlichen Moleculë A und B so groß geworden ist, daß sich wiederum eben so viele verbinden als sich zersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so muß endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Moleculë sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Moment endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung. — Befindet sich während der Dissociationsperiode in der Wand des Gefäßes eine Oeffnung oder sind die Wände porös, so werden, da die Geschwindigkeiten der Moleculë sich verkehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus ihrer Masse, die gespaltenen Moleculë schneller diffundiren als die ungespaltenen und unter den ersteren die leichteren schneller als die schweren. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, mittelst der Diffusion die Spaltung ohne Erhöhung der Temperatur nach und nach auf die ganze im Gefäße bleibende Masse auszudehnen. Derselbe Erfolg muß auch erreicht werden, wenn man durch chemische Mittel die beiden Bestandtheile oder auch nur einen derselben absorbiren läßt.

A. Naumann (1) entwickelt zur Berechnung des verschiedenen Temperaturen zugehörigen Betrags der Dissociation, als dessen Größenmaß das Verhältniß der Zahl der dissociirten Moleculë der ursprünglichen Verbindung zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen zu betrachten ist, die Formel $p = \frac{100 (d - D)}{(a - 1) D}$, worin p die Procenttheile der zersetzten Verbindung, d das (theoretische) spec. Gewicht eines dissociationsfähigen Körpers, D das für irgend eine Temperatur beobachtete spec. Gewicht der Gasmischung und a die Zahl der Moleculë bezeichnet, in welche ein Molecul der ursprünglichen Verbindung bei der Dissociation

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 341.

zerfällt. Für $a = 2$ erhält diese Formel die Gestalt Dissociation.

$$p = \frac{100 (d - D)}{D}. \text{ Hiernach sind aus den bei verschiedenen}$$

Temperaturen beobachteten Dampfdichten für Bromwasserstoff-Amylen, Jodwasserstoff-Amylen, Phosphorchlorid und Schwefelsäurehydrat die entsprechenden Procenttheile der Zersetzung berechnet worden. Naumann entwickelt ferner gemäß der auf Grund der mechanischen Wärmetheorie erwachsenen Moleculartheorie der Gase und der von Pfaunder (vgl. S. 81) gegebenen Dissociationstheorie die Beziehungen, welche zwischen den bei der Dissociation in Betracht kommenden Größen zwischen den Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Dissociation und der eigentlichen Zersetzungstemperatur — als welche die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, d. h. diejenige Temperatur zu betrachten ist, bei welcher die Zersetzung 50 pC. beträgt — unter Berücksichtigung des Drucks statthaben. Derselbe leitet das Verhältniß der Temperaturumfänge der Dissociation für verschiedene Körper ab und giebt Andeutungen über den Verlauf der Dissociation. Die erzielten allgemeinen Ergebnisse werden mit den freilich nur spärlich vorliegenden Beobachtungsergebnissen verglichen.

H. Debray (1) zeigt am Kalkspath, daß Dissociation Dissociation
von kohlens.
Kalk. auch bei solchen festen Körpern stattfindet, die durch directe Vereinigung eines flüchtigen mit einem nicht flüchtigen Körper sich bilden und daß hierbei die Dissociationstension 1) bei einer bestimmten Temperatur constant ist, 2) mit der Temperatur wächst und 3) unabhängig von dem Zustande der Zersetzung ist. Die Zersetzung reinen Kalkspaths, welcher in Glas- oder glasirten Porcellanröhren, die mit einer Geißler'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung standen, erhitzt wurde, war bei 350° (Quecksilberdampf) gleich Null; bei 440° (Schwefeldampf) unmerklich (*insensible*, also wohl auch gleich Null); bei 860° (Cad-

(1) Compt. rend. LXIV, 603; Instit. 1867, 89; J. pharm. V, 338; Zeitschr. Chem. 1867, 302.

Dissociation
von kohlen-
saurem
Kalk.

miumdampf) ist die Zersetzung sehr deutlich und hört auf, wenn die im Apparat entwickelte Kohlensäure einen Druck von etwa 85^{mm} ausübt. Nach jeder Wegnahme von Kohlensäuregas steigt der sofort verminderte Druck wieder auf 85^{mm}. Bei 1040° (Zinkdampf) hört die Zersetzung erst auf, wenn der Kohlensäuredruck 510 bis 520^{mm} beträgt. Die Gegenwart von überschüssigem Aetzkalk ändert diese Erscheinungen nicht. Der Aetzkalk nimmt bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur trockener Kohlensäure auf, die Vereinigung beginnt erst bei dunkler Rothgluth. Oberhalb derselben kann man durch zweckmäßige Wahl des Kohlensäuredrucks bei jeder Temperatur kohlen-sauren Kalk bilden und zersetzen. So z. B. erleidet der Kalkspath bei 1040° Zersetzung, wie die veränderten Eigenschaften der Krystalle lehren, wenn man die Kohlensäurespannung beständig unter 520^{mm} erhält. Bei derselben Temperatur bleiben die Krystalle unverändert, wenn man Kohlensäure von dem Druck einer Atmosphäre über dieselben leitet. Aetzkalk würde unter denselben Bedingungen sich vollständig in kohlen-sauren Kalk verwandeln.

Dissociation
von Salzen
unter dem
Einfluß eines
Luftstroms.

D. Gernez (1) hat im Anschluß an Seine früheren (2) Versuche gefunden, daß ein Strom irgend eines indifferenten Gases, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Luft, aus einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kalk oder Baryt Kohlensäure austreibt und die neutralen Salze fällt. Eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen scheint, giebt beim Durchleiten eines Luftstroms wachsende Mengen von Kohlensäure ab. Eben so entwickeln die Sulfhydrate der Alkalien Schwefelwasserstoff unter dem Einfluß eines Stroms eines indifferenten Gases; die zweifach-schweflig- und essig-sauren Salze verlieren schweflige Säure und Essigsäure und

(1) Compt. rend. LXIV, 606; J. pharm. V, 342; Zeitschr. Chem. 1867, 348; Chem. Centr. 1868, 31. — (2) Jahresber. f. 1866, 55.

gehen in neutrale Salze über. Die salpetersauren Salze entwickeln in einem Gasstrom Salpetersäure weit unter ihrer sonstigen Zersetzungstemperatur. So giebt die salpetersaure Magnesia in einem Luftstrom schon bei 150° Salpetersäure ab und geht nach und nach in basisches Salz über. Da keine chemische Einwirkung des Gasstroms stattfindet, so schreibt Gernez diese Zersetzungen einer mit der Temperatur veränderlichen Dissociationstension der betreffenden Körper zu.

John Hunter (1) hat Seine früher (2) beschriebenen Absorption von Dämpfen durch Kohle. Versuche über das Absorptionsvermögen von Cocosnufskohle für Dämpfe fortgesetzt. Wegen des hohen Siedepunkts der angewandten Flüssigkeiten wurde das Glasgefäß durch ein kupfernes Gefäß ersetzt und die Erhitzung der Dämpfe durch ein Paraffinbad bewerkstelligt. Nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerthe der unter sich nahestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen erhaltenen Versuchsergebnisse. Es bezeichnet Z die Zahl der angestellten Versuche; V die mittlere Zahl der Volume des Dampfs, welche von einem Volum Cocosnufskohle bei den während der Versuche stattfindenden Temperaturen und Drucken absorhirt wurden; T das Mittel der Temperaturen zu Anfang der Versuche; T' das der nach Beendigung der Absorption beobachteten Temperaturen; P das Mittel der Drucke zu Anfang der Versuche; P' das Mittel der nach Beendigung der Absorption beobachteten Drucke.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 160 mit Abbildung des angewandten Apparats; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 223. — (2) Jahresber. f. 1865, 45.

Absorption
von Dämpfen
durch Kohle.

	Z	V	T	T'	P	P'
Anilin	3	110,7	196,8 ⁰	198,1 ⁰	603,3 ^{mm}	592,0 ^{mm}
Carbolsäure	3	102,0	195,3	194,0	597,1	585,0
Bittermandelöl	3	101,1	196,7	196,5	570,8	561,5
Buttersäure	4	84,3	197,3	197,5	588,1	570,0
Buttersäureäther	3	74,9	197,2	195,8	600,6	594,1
Terpentinöl	3	48,0	195,3	193,0	588,3	581,2
Valeriansäure	3	41,2	197,8	197,3	581,5	574,5
Aldehyd	4	66,6	154,3	155,0	683,9	686,8
"	3	138,7	100,0	100,0	687,1	680,8
Essigäther	3	71,5	154,1	153,6	691,7	678,7
"	4	116,0	100,0	100,0	676,4	665,2
Aceton	4	68,0	156,0	156,8	691,1	671,4
"	7	104,5	100,0	100,0	654,6	641,9
Salpetrigsäureäther	5	63,5	100,0	100,0	660,8	660,6
Aethylchlorid	5	60,4	100,0	100,0	672,5	668,4
Ameisensäure	3	30,7	156,4	158,3	696,7	689,1
Amylen	3	18,4	155,3	155,5	652,6	652,4
Zweifach-Chlorkohlenstoff (perchloride of carbon)	3	3,7	154,5	154,5	698,3	694,5
"	3	7,9	100,0	100,0	682,4	685,8

Absorption
von Gasen
durch Kohle.

Nach Untersuchungen von W. Skey (1) giebt geglühte Kohle nach dem Erkalten in Quecksilber in Berührung mit Wasser eben so viel Gas ab, als wenn man dieselbe in Berührung mit Luft hat erkalten lassen, und diese Eigenschaft bleibt der Kohle, wie oft man sie auch geglüht und in Wasser eingesenkt hat. Das entwickelte Gas, welches z. B. für Fichtenholzkohle das $3\frac{1}{2}$ fache Volum der Kohle beträgt, ist Stickstoff. Wird Kohle, welche in Berührung mit Wasser war, in Kochsalz geglüht, so giebt nachherige Behandlung mit Wasser nicht die geringste Gasentwicklung. Die an der Luft geglühte, in Quecksilber erkaltete Kohle giebt ihr Gas nicht ab in Kerosenöl, Terpentinöl, concentrirter Schwefelsäure, in gesättigten Lösungen von kaustischem Kali oder Chlorcalcium; aber die Gasentwicklung erfolgt sofort bei nachheriger Behandlung mit Wasser. Dagegen scheint in concentrirten Lösungen von Ammoniak, kohlen saurem Ammoniak, Salpetersäure, in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff der Betrag der Gasentwicklung

(1) Chem. News XV, 15, 27; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 95.

eben so groß wie in Wasser zu sein. Aus diesen Versuchen folgt, daß die Kohle die Fähigkeit besitzt, eine bestimmte Menge Stickstoff eben so wohl in hoher wie in niedriger Temperatur festzuhalten, und Skey ist der Ansicht, daß dies nicht mechanisch geschehe, sondern daß sich eine chemische Verbindung des Stickstoffs mit der Kohle oder den in der unreinen Kohle noch enthaltenen Kohlenstoffverbindungen bilde, die durch Wasser und Schwefelkohlenstoff zersetzt werde. Auch Aether und Alkohol wirken nach Skey nur durch ihren Wassergehalt, dagegen sei in den concentrirten Lösungen von Kalihydrat und Chlorcalcium das Wasser zu fest gebunden, um einwirken zu können.

Odling (1) hat über die von Graham (2) bezüglich der Absorption von Gasen durch Metalle erhaltenen Ergebnisse berichtet in einer Vorlesung, in welcher Er Graham'sche Versuche, theilweise mit Abänderungen, wiederholte. Derselbe weist auf die Bedeutung der Eigenschaft des erhitzten Eisens, vorzugsweise Kohlenoxyd zu absorbiren, für die Erklärung der Stahlbildung hin, indem Er eine Umsetzung des absorbirten Kohlenoxyds in Kohle, welche die Stahlbildung bewirkt, und in Kohlensäure annimmt, welche letztere beim Entweichen von der Oberfläche die für frisch bereiteten Stahl charakteristische Blasenbildung veranlasse. In dem von Ihm wiederholten Versuch von Graham (vgl. diesen Bericht bei Meteoreisen), wobei Er von sechs CC. (45 Grm.) Meteoreisen durch zweistündiges Erhitzen 60,5 CC. Gase erhielt, welche zu 85,5 pC. aus Wasserstoff bestanden mit einer geringen Menge von Kohlenoxyd und Stickstoff, sieht Odling einen Hinweis auf die Einheit des Universums, auf die Verbreitung Eines chemischen Systems durch das ganze Weltall.

Absorption
von Gasen
durch Metalle.

(1) Chem. News XVI, 32, 63. — (2) Jahresher. f. 1866, 48.

Absorption
von Gasen
durch Flüssig-
keiten.

N. de Khanikoff und V. Louguinine (1) haben Versuche begonnen, um das Gesetz von Henry und Dalton, wonach die durch eine Flüssigkeit absorbirten Mengen desselben Gases bei constanter Temperatur den Drucken proportional sind, zu prüfen. Ihre vorliegenden Mittheilungen betreffen die Absorption von Kohlensäure durch Wasser. Als Absorptionsgefäß benutzten sie eine durch einen Hahn luftdicht verschließbare, getheilte, 304^{mm} hohe Glasröhre von 20^{mm} innerem Durchmesser. Reine Kohlensäure und luftfreies Wasser wurden unter Quecksilber in dieselbe eingeführt, Volume, Temperatur und Druck gemessen. Hierauf wurde in einer mit Wasser von der möglichst constanten Temperatur von 15° gefüllten Wanne der Inhalt der Glocke vermittle eines offenen Quecksilbermanometers einem bestimmten Drucke ausgesetzt, die Glasröhre durch den Hahn verschlossen und längere Zeit mit Hülfe einer geeigneten Drehvorrichtung in der Wanne bewegt. Dann wurde die Glasröhre wieder mit dem Manometer in Verbindung gesetzt, der anfängliche Druck durch Anfgießen von Quecksilber wieder hergestellt, Volum und Temperatur abgelesen; hierauf der Hahn wieder geschlossen, der Apparat von Neuem bewegt u. s. w. und überhaupt dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis das Volum des Gases unverändert blieb. Diese Einrichtung gestattete es, mit demselben Kohlensäure- und Wassereinhalte für steigende Drucke die entsprechenden absorbirten Gasmengen zu bestimmen. Bei einer neuen Füllung wurde darauf Bedacht genommen, daß das Verhältniß der Volume von Kohlensäure und Wasser möglichst dem früheren gleich wurde. — Für die Reduction der Kohlensäurevolume auf 0° und 760^{mm} Druck haben Khanikoff und Louguinine nach vier Versuchswerthen Regnault's, welche zwischen den

(1) Ann. ch. phys. [4] XI, 412; kurze Notiz in Chem. News XVI, 247.

Druckgrenzen von einer und von fünf Atmosphären einen veränderlichen Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure zeigen, eine Tabelle dieser Ausdehnungscoefficienten für verschiedene Drucke berechnet und mitgetheilt. — Nachstehende Tabelle giebt die von Khanikoff und Louguinine erhaltenen Versuchsergebnisse: α bezeichnet das auf 0° und 760^{mm} reducirte Kohlensäurevolum, welches unter dem Druck P von einem Volum Wasser absorbiert wurde und Absorptionscoefficient genannt wird:

P : 697,71 | 809,03 | 1289,41 | 1469,95 | 2002,06 | 2188,65 | 2369,02 | 2554,00 | 2738,33 | 3109,51
 α : 0,9441 | 1,1619 | 1,8647 | 2,1623 | 2,9076 | 3,1764 | 3,4857 | 3,7152 | 4,0081 | 4,5006

Wäre das Gesetz von Henry und Dalton richtig und bezeichnete α_1 und α_{1+n} zwei der Absorptionscoefficienten,

P_1 und P_{1+n} die zugehörigen Drucke, so wäre $\frac{\alpha_{1+n}}{\alpha_1}$

$-\frac{P_{1+n}}{P_1} = 0$. Bildet man nach der vorstehenden Tabelle

der Versuchswerthe die Differenzen dieser Quotienten, so zeigen die Glieder der entstehenden Reihe mit zunehmendem Druck ein ziemlich regelmäßiges Wachsthum, zum Beweis, daß diese Nichtübereinstimmung mit dem Henry-Dalton'schen Gesetz nicht etwaigen Versuchsfehlern zugeschrieben werden darf.

Khanikoff und Louguinine machen darauf aufmerksam, daß das Versuchsverfahren von Henry (1), welcher zudem nicht über einen Druck von drei Atmosphären hinausging, sowie das von Saussure (2), welcher die Proportionalität der absorbirten Gasvolumen und der Drucke bestätigt fand, bedeutende Beobachtungsfehler bezüglich der Bestimmung der Temperaturen und der Gasvolumen zuließe.

Ch. Tomlinson (3) theilt Versuche mit, aus welchen

Uebersättigte
Lösungen von
Gasen.

(1) Phil. Trans. XCIII, 29, 274; Gilbert's Annalen XX, 147. —
 (2) Gilbert's Annalen XLVII, 163. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIV, 136,
 229; Chem. News XVI, 149; Pharm. J. Trans. IX, 123; N. Arch. ph.
 nat. XXX, 100.

Er folgert, daß die in übersättigten Lösungen von Gasen an den Gefäßwänden oder beim Eintauchen fester Körper eintretende Gasentwicklung ihren Grund darin hat, daß die festen Körper durch irgend andere Körper (wie Luft, fettige Substanz und dergl.) an ihrer Oberfläche verunreinigt sind, wodurch die Adhäsion der Flüssigkeit gehindert und ihr eine freie Oberfläche geschaffen werde (1).

Theorie der
Lösungen.

L. Dossios (2) hat die von Clausius (3) auf Grund der mechanischen Wärmetheorie gelieferte Theorie der Aggregatzustände näher ausgeführt und dadurch unter gleichzeitiger Benutzung der von Clausius (4) bezüglich der Verdampfung dargelegten Anschauungen eine Grundlage gewonnen zur Aufstellung einer Theorie der Lösungen.

1) Aggregat-
zustände.

Nimmt man an, daß die lebendige Kraft (5) zweier benachbarten Molecüle kleiner ist als ihre Anziehung, dann werden alle Molecüle nicht von ihren Nachbarmolecülen getrennt werden können, sie werden eine bestimmte, ohne äußere Einflüsse unveränderliche gegenseitige Lage bewahren; der betreffende Körper befindet sich im festen Aggregatzustand. Der gasförmige Zustand tritt ein, wenn die lebendige Kraft eines Molecüls die Gesamtanziehung der übrigen Molecüle zu überwinden vermag. Flüssigkeit ist ein Aggregat gleichartiger Molecüle, deren lebendige Kraft die Anziehung zweier benachbarten Molecüle zu überwinden vermag, doch kleiner ist, als die Gesamtanziehung der Molecüle auf irgend eines desselben. Ähnliche Anziehungsverhältnisse können aber auch zwischen ungleich-

(1) Vgl. Gernez, Jahresber. f. 1866, 55. — (2) Vierteljahrsschrift der Zürcherischen Naturforschenden Gesellschaft, Bd. XIII. — (3) Jahresber. über die Fortschritte der Physik von F. Zamminer, f. 1857, 39. — (4) Das. 40. — (5) Wenn auch der diesem Satz zu Grunde liegende richtige Sinn leicht zu erkennen ist, so mag doch darauf aufmerksam gemacht werden, daß die in der Folge sich häufig wiederholende Ausdrucksweise (wohl durch das Streben nach Kürze) nicht zulässig ist, indem lebendige Kraft und Anziehung ganz ungleichartige und deshalb nicht unmittelbar vergleichbare Dinge sind. A. N.

artigen Molecülen existiren und es ist dann Lösung ein Aggregat ungleichartiger Molecüle, deren lebendige Kraft die Anziehung zweier benachbarten Molecüle zu überwinden vermag, doch kleiner ist als die Gesammtanziehung der Molecüle auf irgend eines; in einer Lösung bewegen sich demnach, wie in jeder Flüssigkeit, die Molecüle beständig und ändern langsam ihre gegenseitige Lage (Diffusion). Diese Definition der Lösungen setzt voraus, daß die Gesammtanziehung von der lebendigen Kraft der Molecüle nicht überwunden wird; sie ist also zunächst gültig für die Lösungen fester oder flüssiger Körper in Flüssigkeiten. Für die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten, die Absorption, wo die lebendige Kraft die Gesammtanziehung überwinden kann, kommt namentlich der Druck in Betracht. Denken wir uns ein Gas über einer Flüssigkeit und nehmen wir zunächst an, daß die Anziehung der Molecüle der Flüssigkeit zu denen des Gases, mit der lebendigen Kraft der Molecüle selbst verglichen, verschwindend klein ist. Die Gas molecüle in ihrer geradlinigen Bewegung stoßen auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist nun die lebendige Kraft derselben hinreichend groß, so dringen sie in letztere ein. Indem sich nun der Flüssigkeitsraum mehr und mehr mit Gas molecülen füllt, werden einzelne dieser Molecüle wieder an die Flüssigkeitsoberfläche gelangen und in den mit Gas erfüllten Raum zurückgehen. Es tritt Sättigung ein, analog der Sättigung eines geschlossenen Raums mit Dampf, wenn in der Zeiteinheit durchschnittlich eben so viel Gas molecüle in die Flüssigkeit eintreten, als von derselben ausgesandt werden. Je mehr Molecüle derselben Art in einer bestimmten Zeit auf die Flüssigkeitsoberfläche stoßen, d. h. je mehr Molecüle dieser Art in der Raumeinheit über der Flüssigkeit sich befinden, je größer der Druck ist, desto größer wird die Anzahl der in die Flüssigkeit eindringenden Molecüle sein: die Gasabsorption ist dem Partialdruck proportional (Henry - Dalton'sches Gesetz). Es dringen nun die Molecüle verschiedener Körper je nach

2) Lösung
von Gasen.

der Grösse und der relativen Form der Gasmoleculle selbst und der Molecularzwischenräume der Flüssigkeit mit verschiedener Leichtigkeit ein (verschiedene Absorbirbarkeit). Bei anderen Gasen kommt auch die Molecularanziehung der Flüssigkeit zu ihnen selbst in Betracht, wodurch grössere Mengen des Gases absorbirt werden (NH_3 , HCl , SO_2 u. s. w. durch Wasser). — Zwei Flüssigkeiten sind in jedem Verhältniss mischbar, wenn die Anziehung der ungleichartigen Moleculle die Anziehungen der gleichartigen zu überwinden vermag. Denken wir uns aber, dass die Anziehung der Moleculle einer Flüssigkeit A zu den Moleculen einer darüber geschichteten Flüssigkeit B nicht im Stande ist, die Anziehung der Moleculle A zu A und B zu B zu überwinden, so würden die beiden Körper in einander unlöslich sein, wenn nicht die Moleculle derselben mit selbstständiger Bewegung begabt wären. Durch letztere kann es vorkommen, dass die lebendige Kraft eines Moleculs A an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten in der Richtung von A nach B wirkt; ist nun die Anziehung der Moleculle A zu den Moleculen B plus dieser lebendigen Kraft im Stande, die Anziehungen der Moleculle A und der Moleculle B unter sich zu überwinden, so fliegt das betreffende Molecul fort von A nach B. Eben so geschieht dieses mit anderen Moleculen A. Einzelne der zwischen den Moleculen A sich bewegendenden Moleculle B kommen wieder an die Grenze zurück und werden nun im Allgemeinen von den Moleculen A festgehalten. Es wird schliesslich ein Punkt eintreten, wo eben so viel Moleculle von A nach B sich hinbewegen als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit Moleculen A gesättigt. In entsprechender Weise wird die Flüssigkeit A sich mit Moleculen B sättigen. — Die Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten können auf dieselben Principien zurückgeführt werden; da aber die Anziehung der Moleculle des festen Körpers zu einander gross ist und die lebendige Kraft der Moleculle überwindet, so kann eine Lösung in jedem Verhältniss nicht eintreten,

3) Lösung von Flüssigkeiten.

4) Lösung fester Körper.

wie Dossios des Näheren nachweist, sondern es wird für die Lösungen der festen Körper ein Sättigungspunkt eintreten und die Löslichkeit fester Körper im Allgemeinen mit der Temperatur zunehmen (1), da die Wirkung der Wärme immer der Molecularanziehung entgegengesetzt ist.

— Aus den dargelegten Anschauungen folgert Dossios, ^{5) Wärme- u. Siedepunktverhältnisse von Lösungen.} daß, wenn sich zwei Körper in jedem Verhältnisse mischen, Wärme frei werden und bei der Lösung nicht in jedem Verhältniß mischbarer Körper Wärme absorbiert werden muß, wie dies in der That auch der Fall ist. Nachdem Dossios noch die Siedepunktverhältnisse von Lösungen einer näheren Betrachtung unterzogen hat, ist Derselbe schließlic der Ansicht, daß nur durch die Annahme der Wirksamkeit der Molecularkraft bei den Lösungen die dabei stattfindenden Erscheinungen sowie die Wärme- und Siedepunktverhältnisse ungezwungen erklärbar sind.

E. Voit (2) bespricht die über Diffusion von Flüssigkeiten vorhandenen Beobachtungen von Graham (3), A. Fick (4), Beilstein (5), Hoppe-Seyler (6), Simmler und Wild (7). Derselbe theilt bezüglich der Diffusion von Rohr- und Traubenzuckerlösungen zahlreiche Beobachtungsergebnisse mit, für welche Er die nach einer bestimmten Zeit eingetretene Concentration in verschiedenen Schichten der parallelepipedischen, aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzten Diffusionsgefäße durch ein Duboscque-Soleil'sches Saccharimeter ermittelte, das Er an den Schlitten eines Staudinger'schen Kathetometers anschraubte. Die Hauptergebnisse Seiner Untersuchungen drückt Voit in folgenden Sätzen aus: 1) die von Gra-

Diffusion von
Lösungen.

(1) Die durch eine Abnahme des Krystallwassergehalts bedingten Ausnahmen (z. B. Glaubersalz) unterzieht Dossios gegen Ende Seiner Abhandlung einer besonderen Betrachtung. — (2) Pogg. Ann. CXXX, 227, 393. — (3) Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (4) Jahresber. f. 1855, 7; f. 1856, 12; f. 1857, 7. — (5) Jahresber. f. 1856, 13. — (6) Jahresber. f. 1866, 71. — (7) Jahresber. f. 1856, 14; f. 1857, 8.

Diffusion von
Lösungen.

ham gefundenen Verhältnisszahlen des Diffusionsvermögens verschiedener Substanzen können nicht ganz richtig sein, weil die Diffusionsproducte nicht proportional den Diffusionsconstanten sind; 2) Diffusion erfolgt bei Rohr- und Traubenzucker innerhalb der Beobachtungsfehler dem Flächeninhalt, der Concentrationsdifferenz zweier benachbarten Schichten und der Zeit proportional; 3) der Einfluß der Zähigkeit ist also jedenfalls so gering, daß den Versuchen eine größere Genauigkeit gegeben werden müßte, um denselben nachzuweisen; 4) die Diffusionsconstante, d. h. die Salzmenge, welche beim Beharrungszustand in einem Tag durch einen Querschnitt von einem Quadratcentimeter fließen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäßes ein Centimeter wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied von einem Grm. stattfände, ist für Rohrzucker bei einer Temperatur von 14 bis 15° C. 0,3144 und für Traubenzucker bei derselben Temperatur 0,3180.

Optisch-
chemische
Untersuchungen.
Refraction.

Fouqué (1) hat den Inhalt einer von Ihm der Pariser Academie eingereichten Abhandlung über die Beziehungen, welche zwischen Zusammensetzung, Dichte und Brechungsvermögen von Salzlösungen bestehen, im Auszug mitgetheilt. Die Lösungen von 43 Salzen und einige andere Flüssigkeiten (Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol) wurden untersucht und an ihnen die drei genannten physikalischen Constanten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Folgendes sind die Hauptresultate: 1) der Brechungsindex n der Flüssigkeiten variirt beträchtlich mit der Temperatur. In dem Intervall von 10° bis 95° erreicht diese Aenderung immer den Werth von Hunderteln; 2) diese Variation ist um so größer, je concentrirter die Lösungen sind. Zur Er-

(1) Compt. rend. LXIV, 121; Instit. 1867, 25; Zeitschr. Chem. 1867, 161; Phil. Mag. [4] XXXIII, 555; J. pharm. [4] V, 278; Bull. soc. chim. [2] VII, 386.

läuterung dieser beiden Sätze dient folgende Tabelle, welche Refraction. bei jedem Körper den Coëfficienten c der Variation des Brechungsindex für den Strahl d des Spectrums, bestimmt aus dem Temperaturintervall von beil. 10° bis beil. 95° , und unter p den Concentrationsgrad, d. h. die Gewichtsmenge des Salzes angiebt, die in der Gewichtseinheit des Lösungsmittels enthalten ist :

p	c	p	c
$\text{NaCl} \begin{cases} 0,0051 \\ 0,1060 \\ 0,3400 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00016 \\ 0,00017 \\ 0,00019 \end{cases}$	$\text{KCl} \begin{cases} 0,0077 \\ 0,0759 \\ 0,2460 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00016 \\ 0,00016 \\ 0,00017 \end{cases}$
$\text{NaCO}_3 \begin{cases} 0,0074 \\ 0,0367 \\ 0,1150 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00016 \\ 0,00016 \\ 0,00018 \end{cases}$	$\text{CuSO}_4 \begin{cases} 0,0155 \\ 0,0387 \\ 0,1922 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00016 \\ 0,00017 \\ 0,00019 \end{cases}$
$\text{NaNO}_3 \begin{cases} 0,0101 \\ 0,0361 \\ 0,1910 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00017 \\ 0,00017 \\ 0,00021 \end{cases}$	$\text{KJ} \begin{cases} 0,0072 \\ 0,0412 \\ 0,2310 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00015 \\ 0,00016 \\ 0,00018 \end{cases}$
$\text{CaNO}_3 \begin{cases} 0,009 \\ 0,019 \\ 0,091 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00016 \\ 0,00017 \\ 0,00021 \end{cases}$	$\text{ZnCl}_2 \begin{cases} 0,039 \\ 0,206 \\ 0,3235 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00021 \\ 0,00027 \\ 0,00032 \end{cases}$
Alkohol	0,00043 (zw. 13 und 75° bestimmt)		
Benzol	0,00061 (zw. 10 und 76° ")		
Schwefelkohlenstoff	0,00078 (zw. 6 und 33° ")		

3) das spec. Brechungsvermögen $= \frac{n^2 - 1}{d}$, wo d die Dichte der Lösung ist, nimmt ab, wenn die Temperatur steigt. Diese Abnahme ist zwischen 10° und 95° bei allen untersuchten Salzen ungefähr $= 0,001$. Der Variationscoëfficient nimmt meist mit wachsender Concentration ab, manchmal bleibt er unverändert, manchmal nimmt er auch zu; in allen Fällen aber ändert er sich viel weniger als der Brechungsindex n mit der Concentration, wovon nachstehende Beispiele : Unter p ist, wie oben, die Concentration der Lösung, unter c' der Coëfficient der Variation des Brechungsvermögens für den Strahl d des Spectrums gegeben :

p	c'	p	c'
$\text{NaCl} \begin{cases} 0,0051 \\ 0,105 \\ 0,340 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00013 \\ 0,00009 \\ 0,00008 \end{cases}$	$\text{KCrO}_4 \begin{cases} 0,0097 \\ 0,0335 \\ 0,2057 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00011 \\ 0,00011 \\ 0,00011 \end{cases}$

Refraction.

	p	c'		p	c'
KJ	{0,0072	0,00010	BaCl	{0,0095	0,0011
	{0,112	0,00010		{0,0461	0,0011
	{0,231	0,00007		{0,1859	0,0011
ZnCl	{0,039	0,00012	KNO ₃	{0,0063	0,00011
	{0,206	0,00010		{0,0462	0,00013
	{0,323	0,00007		{0,2033	0,00014
LiCl	{0,082	0,00011	KCr ₂ O ₇	{0,0059	0,00010
	{0,384	0,00006		{0,0373	0,00011
				{0,0892	0,00012

4) die Dispersion vermindert sich mit der Temperaturerhöhung; 5) bei der nämlichen Temperatur ist das Brechungsvermögen der Lösungen desselben Salzes um so geringer, je concentrirter diese sind. Es nähert sich dem Maximalwerthe von 0,7812, welcher das Brechungsvermögen des Wassers bei 4° C. ist. Gleich concentrirte Lösungen verschiedener Salze können sehr verschiedenes Brechungsvermögen haben. Von jener Regel bildet das Chlorlithium eine bemerkenswerthe Ausnahme, indem seine Lösungen ein größeres Brechungsvermögen als das Wasser haben, und zwar um so größer, je concentrirter sie sind; 6) das Biot-Arago'sche Gesetz, wonach das absolute Brechungsvermögen ($n^2 - 1$) eines Gasgemenges gleich ist der Summe der absoluten Brechungsvermögen der Bestandtheile, ist in seiner Anwendung auf Salzlösungen nicht streng aber doch bei den meisten Salzen sehr annäherungsweise richtig.

Die Dispersion der Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur hat J. B. Baille (1) zum Gegenstande Seiner Forschungen gemacht. Er fand im Allgemeinen das vorher unter 4) erwähnte Gesetz bestätigt; da Er aber die Brechungsindices von drei Stellen des Spectrums, nämlich der Fraunhofer'schen Linien C, D, F bestimmte, so zeigten sich bisweilen erhebliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen Theile des Spectrums, d. h. die Dis-

(1) Compt. rend. LXIV, 1029; Phil. Mag. [4] XXXIV, 79; im Ausz. Pogg. Ann. CXXXII, 319.

persion zwischen C und D ändert sich häufig in anderem Maße, als die zwischen D und F. Bei Wasser fällt diese Verschiedenheit fast weg, hier tritt indessen eine andere Eigenthümlichkeit auf. In Uebereinstimmung mit älteren Untersuchungen von Dale und Gladstone (1) hat nämlich Baille gefunden, daß die Dispersion des destillirten Wassers von 2° bis gegen 5° fast ungeändert bleibt, und daß erst von 5° ab bei weiterer Temperaturerhöhung eine rasche Abnahme der Dispersion bis zum Siedepunkte hin stattfindet. Der Brechungsindex beim Schwefelkohlenstoff nimmt mit der zunehmenden Temperatur rasch ab, das Zerstreuungsvermögen langsamer, und zwar zieht sich der grüne Theil des Spectrums weniger zusammen als der rothe. Diese letztere Erscheinung tritt in noch höherem Grade bei der gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf. Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff hat dagegen die Eigenschaft, daß bei Temperaturerhöhung der grüne Theil des Spectrums (D — F) sich ausdehnt, während der rothe (C — D) sich zusammenzieht. Bei Glycerin verhält es sich nahezu umgekehrt: der rothe Theil bleibt fast ungeändert, während der grüne sehr stark einschrumpft. Bei den meisten Flüssigkeiten, wie bei den Alkoholen, den wässerigen Lösungen u. s. w. erfolgt indessen die Abnahme beider Parthieen des Spectrums ziemlich gleichmäßig.

Nach Landolt's Vorschlag (2) nennt man das Product aus dem specifischen Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ in das Atomgewicht P eines Körpers das Refractionsäquivalent desselben. Die Differenz zwischen dem Refractionsäquivalent der Linie H und dem der Linie A nennt man nach Dale und Gladstone (3) das Dispersionsäquivalent, es ist also $= P \frac{n_H - n_A}{d}$. J. H. Gladstone fand (4):

(1) Jahresber. f. 1859, 440. — (2) Jahresber. f. 1864, 102. — (3) Rep. 36. Br. Assoc., Notices and Abstracts 10. — (4) Ebendas. 37; s. auch Jahresber. f. 1865, 83.

Refraction.

Refraktionsäquivalent	Chlor 9,8	Brom 15,5	Jod 24,2
Dispersionsäquivalent	0,5	1,3	2,6

Die Reihe der Refraktionsäquivalente ist sehr ausgedehnt worden durch eine Arbeit von A. Haagen (1). Er hat für 17 Stoffe die Brechungsindices der drei Wasserstofflinien α , β , γ bestimmt. Der Haupttheil der Resultate ist in folgender Tabelle enthalten :

	Formel	P	$\frac{n_{\alpha}-1}{\delta}$	$P \cdot \frac{n_{\alpha}-1}{\delta}$
Zweif. Chlorkohlenstoff . .	CCl_2	154	0,2871	44,21
Chloroform	CHCl_3	119,5	0,2974	35,54
Aethylenchlorür	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	99	0,3519	34,84
Bromäthyl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	109	0,2886	31,46
Bromamyl	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	151	0,3641	54,98
Aethylenbromür	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	108	0,2446	45,98
Jodmethyl	CH_3J	142	0,2316	32,89
Jodäthyl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	156	0,2626	40,96
Jodamyl	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	198	0,3306	65,46
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	0,4876	37,06
Schwefelchlorür	S_2Cl_2	135	0,3825	51,64
Phosphorchlorür	PCl_3	137,5	0,3222	44,30
Arsenchlorür	AsCl_3	181,5	0,2732	49,59
Antimonchlorid	SbCl_3	299,5	0,2491	74,61
Zinnchlorid	SnCl_4	260	0,2271	59,05
Siliciumchlorid	SiCl_4	170	0,2768	47,06
Chlornatrium	NaCl	58,5	0,2509	14,68

Hieraus ergeben sich die Refraktionsäquivalente und spec. Brechungsvermögen für folgende 13 Elemente :

Elemente	P	$\frac{n_{\alpha}-1}{\delta}$	$P \cdot \frac{n_{\alpha}-1}{\delta}$
Wasserstoff	1	1,3006	1,30
Chlor	35,5	0,2758	9,79
Brom	80	0,1918	15,34
Jod	127	0,1958	24,87
Sauerstoff	16	0,1875	3,00
Schwefel	32	0,5009	16,03
Phosphor	31	0,4816	14,93
Arsen	75	0,2696	20,22
Antimon	122	0,2103	25,66
Kohlenstoff	12	0,4167	5,00
Silicium	28	0,2821	7,90
Zinn	118	0,1686	19,89
Natrium	23	0,2126	4,89

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 117; im Anschluß an Landolt, Jahresber. f. 1864, 103.

Nach J e l l e t t (1) haben das amerikanische Terpentinöl (aus *Pinus australis*) und das französische (aus *P. maritima*) die Eigenschaft, die Polarisations-ebene des Lichtes zwar in entgegengesetztem Sinne zu drehen, der Art aber, daß bei beiden die Dispersion sehr verschieden ist; d. h. der Unterschied zwischen dem Drehungswinkel der Polarisations-ebene eines rothen Strahls und demjenigen für einen violetten ist beim einen Oel viel größer als beim anderen, wo diese Drehung in entgegengesetzter Richtung stattfindet. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, zwei Säulen dieser Flüssigkeit zu combiniren, oder, was denselben Effect hat, eine Mischung von ihnen herzustellen, welche die Eigenschaft hat, die Polarisations-ebene des rothen Strahls nach der einen, die des violetten nach der anderen Richtung hin zu drehen. Die Mischung von 67 pC. amerikanischen mit 33 pC. französischen Oels zeigte in der That diese Eigenschaft. Refraction.

E. M u l d e r (2) hat nach dem Zusammenhang zwischen dem spec. Drehungsvermögen kohlenstoffhaltiger Körper und ihrer Zusammensetzung geforscht und gefunden, daß jenes in keiner bestimmten Beziehung zu den Grundstoffen der Verbindung steht. Es hängt, wie es scheint, von der Anwesenheit eines oder mehrerer optisch wirksamen Radicale ab, vielleicht in Verbindung mit anderen wirksamen oder unwirksamen. Die wirksamen Radicale können unter gewissen Umständen isomerisch oder ganz zersetzt werden und hierbei unwirksam oder in andere wirksame Radicale umgesetzt werden, deren spec. Drehungsvermögen ein gerades Vielfaches von dem der ursprünglichen Radicale ist. Dieß „Gesetz der Vielfachen“ complicirt sich, wenn mehrere wirksame Radicale vorhanden sind. Bei Körpern, welche dieselben drehenden Radicale haben, läßt sich be- Polarisation.

(1) Rep. 36 Br. Assoc., Notices and Abstracts 12. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 58; im Auszug aus Scheikund. aanteck. I, 1, 2, 3, 4.

Polarisation. züglich des Drehungsvermögens ein Zusammenhang nachweisen.

Die von Biot sogenannte Lamellarpolarisation des Alauns rührt nach E. Reusch (1) von einer schwachen Doppelbrechung in Folge innerer Spannungen her, welche durch äusseren Druck wieder aufgehoben werden können. Im Anschluß an eine Aeußerung Marbach's in einer auch hier (2) berührten Arbeit, daß beim fortschreitenden Act der Krystallisation auf den Flächen grösserer Krystalle eine Spannung der Theile eintrete, spricht Reusch die sehr plausible Ansicht aus, daß bei der Ablagerung auf der Oberfläche eines Krystalls der Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand kein plötzlicher sei, sondern daß die der Krystallfläche nächst anliegende Flüssigkeit gegen die Fläche hin aus Schichten von wachsendem Stoffgehalt bestehe. Die Spannungszustände in der abgelagerten Masse erklären sich dann durch die bei manchen Körpern nach Entfernung des Lösungsmittels eintretende Contraction.

Unter den Auspicien von V. v. Lang, welcher selbst (3) einen verbesserten Apparat zur Messung des Winkels der optischen Axen beschreibt, sind im physikalischen Cabinet der Wiener Universität eine Reihe von optisch-krystallographischen Untersuchungen nach ähnlichem Plane angestellt worden, und zwar von A. Brio am unterschwefels. Baryt (4) und dann (5) am oxals. Ammoniak; sauren weins. Natron und ameisens. Kupferoxyd-Strontian; ferner von M. Erofejeff am schwefels. Ammoniak (6) und am schwefels. Eisenoxydul (7). Richtung und Methode dieser Bestimmungen schlossen sich an die älteren Untersuchungen von Grailich und v. Lang (8) an (vgl. auch S. 3).

(1) Berl. acad. Ber. 1867, 424; Pogg. Ann. CXXXII, 618. — (2) Jahresber. f. 1855, 141. — (3) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 545; Instit. 1867, 320. — (4) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 145; Instit. 1867, 168; Pogg. Ann. CXXX, 643. — (5) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 870. — (6) Ebendas. 543; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1867, 84; Instit. 1867, 320. — (7) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 63. — (8) Jahresber. f. 1858, 3.

Polarisation.

Neue Photometer sind von Bothe (1) und Bennington (2) angegeben. Der Erstere ändert das Bunsen'sche Photometer dahin ab, daß Er den mit dem transparenten Fleck versehenen Schirm drehbar auf dem Scheitel eines rechten Winkels anbringt, auf dessen Schenkeln die zu vergleichenden Flammen in gleicher Entfernung vom Scheitel aufgestellt sind. Bei gleicher Intensität verschwindet dem Beobachter der Fleck, wenn der Schirm 45° gegen beide Schenkel bildet, bei verschiedenen Lichtstärken wird die eine durch die Tangente des Winkels α , den der Schirm gegen die andere Richtung bildet, ausgedrückt: $J' = J \tan \alpha$; daher der Name Tangentenphotometer.

Das Bennington'sche Photometer beruht auf der Verschiedenheit der photographischen Wirkung bei verschiedenen Intensitäten des auffallenden Lichtes, scheint aber, so weit aus der kurzen Mittheilung zu ersehen ist, nicht sehr genau zu sein.

Wyrouboff (3) untersuchte die optischen Eigenschaften der Krystalle des weins. Lithionkalis und einiger neuen, von Scacchi dargestellten weins. und traubens. Salze, nämlich des zweifach-weins. Strontians, $\text{C}_4\text{H}_5\text{SrO}_6 + \text{H}_2\text{O}$; des vierfach-weins. Strontians, $\text{C}_4\text{H}_5\text{SrO}_6$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; des weins. Lithion-Ammoniaks, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}(\text{NH}_4)\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; des traubens. Lithion-Ammoniaks mit gleicher Formel und des traubens. Lithion-Natrons, $\text{C}_4\text{H}_4\text{LiNaO}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Die Abhandlungen, in welchen Scacchi (4) die Darstellung und Krystallform dieser Salze beschrieben hat, liegen uns nicht vor.

C. Bohn hat Seine in diesem Berichte (5) zuerst mitgetheilten Versuche über negative Fluorescenz und Phosphorescenz weiter ausgedehnt (6) und als Resultat ausge-

Fluorescens,
Calorescens.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 451. — (2) Phil. Mag. [4] XXXIV, 475. — (3) Ann. ch. phys. [4] X, 455. — (4) Atti della reale Academia di Napoli, 1863; Rendiconto della reale Academia di Napoli 1865, 1866. — (5) Jahresber. f. 1865, 81. — (6) Pogg. Ann. CXXX, 367; Phil. Mag. [4] XXXIV, 108.

Fluorescens,
Calorescens.

sprochen, daß eine negative Fluorescenz, d. h. eine directe Umwandlung von Strahlen geringerer Brechbarkeit in solche von höherer, bis jetzt nicht nachgewiesen ist, daß sich vielmehr die bis jetzt beobachteten Erscheinungen, namentlich das Leuchten des Flußspaths unter dem Einflusse von dunklen Wärmestrahlen, lediglich durch die Temperaturerhöhung, unabhängig von deren Ursprung erklären lassen.

Gegen diese Ansicht, soweit sie die Calorescenz der Metalle betrifft, verwahrt sich Akin (1), durch dessen fortgesetzte Polemik gegen Tyndall (2) und Esmann (3) die Erkenntniß der Erscheinungen indessen nicht fortgeschritten ist.

Kindt (4) theilt einige interessante Resultate von Spectralbeobachtungen des Phosphorescenzlichtes verschiedener Flußspathe mit, deren Spectren sehr starke Unterschiede zeigen.

Ueber die Fluorescenz von Pflanzenstoffen hat J. E. Loughlin (5) Versuche angestellt. Die Tincturen der betreffenden Stoffe zeigten eine etwas verschiedene Farbe vor und nach dem Filtriren durch thierische Kohle, nämlich :

		vorher	nachher
Tinctur von	Quassia-Wurzel	hellgrün	hellgrün
" "	Veratrum viride, Blätter	grünlichgelb	gelblichgrün
" "	Aconitum-Wurzel	orange-gelb	gelblichgrün
" "	Opium	grünlichgelb	tief gelb
" "	Belladonna, Blätter	gelblichgrün	gelblichgrün
" "	Stramonium, Blätter	hellgrün	hellgrün
" "	Nux vomica, Wurzel	gelb	hellgrün

Die Alkaloide aus diesen Pflanzen wurden so weit möglich dargestellt und untersucht und zeigten Fluorescenzfalten, welche mit denjenigen der entsprechenden Tincturen zusammenfallen, mit Ausnahme des Strychnins, welches einen

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 554. — (2) Ebendas. — (3) Ebendas. 561.
— (4) Pogg. Annal. CXXXI, 160; Phil Mag. [4] XXXIV, 484. — (5) Sill.
Am. J. [2] XLIII, 239.

bläulichgrünlichen, ins Orange übergehenden Ton zeigt. Dieselben Stoffe wurden auch noch in wässerigen Aufgüssen untersucht (1).

J. Müller (2) beschreibt einen Apparat zur leichten Darstellung des enorm langen Spectrums, welches das electrische Licht auf fluorescirenden Substanzen giebt, wenn es durch Quarzapparate hergestellt wird. Die Eigenschaft des Quarzes, Strahlen von so hoher Brechbarkeit, wie die im electrischen Licht enthaltenen durchzulassen, wurde zuerst von Stokes (3) beobachtet, dessen frühere Untersuchungen über die Spectren der Metalle u. s. w. in diesem Berichte (4) Erwähnung gefunden haben.

Spectral-
analyse.

Von H. C. Sorby (5), der schon früher (6) die Spectralanalyse auf mikroskopische Untersuchungen angewandt hat, wird jetzt ein Mikro-Spectroscop beschrieben, welches solche Beobachtungen sehr erleichtert und u. A. auch directe Vergleichen des betrachteten Spectrums mit beliebigen anderen gestattet. Zugleich hat Er ein Normalspectrum eingeführt, mit welchem alle anderen verglichen werden sollen. Derselbe Apparat ist in einer weiteren Abhandlung (7) näher beschrieben, woselbst auch seine Anwendung zur qualitativen Analyse von Thier- und Pflanzen-Farbstoffen gezeigt wird. In Bezug auf die weitere Ausführung der letzteren muß auf den analytischen Theil dieses Berichtes verwiesen werden.

A. Lielegg (8) hat das Spectrum der Flamme untersucht, die während einer Charge dem Bessemerofen ent-

(1) Als Beitrag zur Geschichte der Fluorescenzerscheinungen macht Th. Hoh (Pogg. Ann. CXXXI, 658) darauf aufmerksam, daß schon Göthe einen Fluorescenzversuch angestellt habe. — (2) Pogg. Ann. CXXX, 137. — (3) Phil. Transact. 1862, 599 und Pogg. Ann. CXXXIII, 30. — (4) Jahresber. f. 1852, 40; f. 1863, 106 u. 108. — (5) Chem. News XV, 220. — (6) Jahresber. f. 1865, 746. — (7) Lond. R. Soc. Proc. XV, 433; Phil. Mag. [4] XXXIV, 144. — (8) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 153; Wien. acad. Ans. 1867, 28; J. pr. Chem. C, 383; Chem. Centr. 1867, 44; Zeitschr. Chem. 1867, 124; Phil. Mag. [4] XXXIV, 302; N. Arch. ph. nat. XXX, 350; Instit. 1867, 184.

Spectral-
analyse.

strömt. Da diese Flamme selbst Leuchtkraft besitzt, so giebt sie nicht nur Linienspectra, sondern auch ein continuirliches Spectrum. Das Erscheinen der Linien ist im Allgemeinen an bestimmte Stadien der Charge gebunden. Zu Anfang erscheinen besonders hervortretend die Natrium-, Kalium- und Lithium-Linien, die ohne Zweifel ihre Entstehung dem Material verdanken, welches zur Ausfütterung der Bessemerretorte verwendet wird. Während der darauf folgenden sogenannten Kochperiode wird die Flamme leuchtender und demgemäß das continuirliche Spectrum heller, während zugleich im gelblich-grünen, im grünen und im blauen Theile desselben Liniengruppen auftreten. Diese werden am deutlichsten in der letzten sogenannten Frischperiode. Der Verf. führt nun eine Reihe von Thatsachen und Betrachtungen an, aus denen der Schluss gerechtfertigt ist, daß die Liniengruppen des Bessemer-spectrums auf das Kohlenoxyd als Entstehungsursache zurückzuführen sind. In einer zweiten Mittheilung (1) giebt Derselbe die Messungen über die Lage aller dieser Liniengruppen, betont ihre Unterscheidungsmerkmale von den bisher bekannten Kohlenstoffspectren und geht etwas genauer ein auf den Zusammenhang der verschiedenen Erscheinungen der Flamme mit den Stadien des Bessemerprocesses.

Ueber denselben Gegenstand veröffentlicht W. M. Watts (2) Seine Beobachtungen. Er verglich das Bessemer-spectrum direct mit sechs anderen Spectren und fand übereinstimmend mit Lielegg im grünen und blauen Theil sehr wenig Coincidenzen, dagegen auch den charakteristischen Unterschied gegen die anderen bekannten Kohlenstoffspectren, daß für die Hauptgruppen die am meisten abgelenkte Linie jeder Gruppe am hellsten ist und die fol-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 24; im Ausz. Wien. Anz. 1867, 134; Instit. 1867, 384; Zeitschr. Chem. 1868, 124. Eine zusammenhängende Darlegung seiner Resultate gab Lielegg in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 390 (mit Abbildung). — (2) Phil. Mag. [4] XXXIV, 437.

genden an Intensität abnehmen, während es bei den anderen Kohlenstoffspectren gerade umgekehrt ist. Watts schreibt die Linien der Anwesenheit von glühendem Kohlendampf zu (1).

Spectral-
analyse.

A. Secchi hat weitere Mittheilungen über Seine Spectralbeobachtungen an Gestirnen gemacht, wovon die eine (2) dadurch besonders interessant ist, daß Secchi eine auffallende Aehnlichkeit zwischen den Spectren gewisser gelber und rother Fixsterne mit dem Spectrum der Bessemerflamme fand.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 33; 1863, 116. — (2) Compt. rend. LXV, 562; Instit. 1867, 131; Phil. Mag. [4] XXXV, 78. Die übrigen Mittheilungen dieses Autors (Compt. rend. LXIV, 774; Instit. 1867, 101; Pogg. Ann. CXXXI, 156 und Compt. rend. LXV, 979; Instit. 1867, 402; Phil. Mag. [4] XXXV, 155) haben namentlich den Zweck, Seine Eintheilung der Fixsternspectren in drei Grundtypen zu bekräftigen, zu welchem Zweck etwa 500 der größten Sterne untersucht und classificirt wurden. Die Beobachtungsmethode wurde dadurch sehr verschärft, daß dem Spectroscop *à vision directe* eine Cylinderlinse als Ocular gegeben wurde. Bemerkenswerth ist, daß in den rothen Sternen die dunklen Linien denjenigen Streifen gleichen, welche die Absorption unserer Atmosphäre im Sonnenspectrum hervorbringt (s. Jahresber. f. 1865, 92 u. 93; f. 1866, 77). Diefes weist darauf hin, daß die Gestirne von stark absorbirenden Atmosphären umgeben sind, deren Natur erst dann festgestellt werden kann, wenn es gelungen sein wird, in den Spectren das, was der Natur des Stoffs eigenthümlich ist, zu trennen von dem, was die Temperatur verursacht. J. Browning (Phil. mag. [4] XXXIII, 234) hat die Spectren der Novembermeteore vom 13. bis 14. Nov. 1866 untersucht. Linien konnte Er keine beobachten; Er sah nur continuirliche Spectra von viererlei Typus: A. Spectrum von allen Farben des Sonnenspectrums mit Ausnahme von Violett; B. desgleichen mit sehr vorwiegenden gelben Strahlen; C. Spectra von fast homogenem gelbem Lichte mit Andeutungen von Roth und Grün; D. ganz rein grünes Spectrum (dieses nur in zwei Fällen beobachtet). J. Janssen benutzt Seine früheren Entdeckungen über die Absorptionsstreifen des Wasserdampfs (Jahresber. f. 1865, 92; f. 1866, 76) nunmehr (Instit. 1867, 228) zum Nachweis des Wasserdampfs in der Photosphäre von einzelnen Fixsternen, z. B. des Antares, sowie in den Atmosphären von Mars und Saturn. Um von den Einflüssen der Erdatmosphäre möglichst frei zu werden, sind Beobachtungen auf dem Gipfel des Aetna angestellt worden. Huggins hat Seine Studien am Mars fortgesetzt (Instit. 1867, 318).

Chemische
Wirkungen
des Lichtes.

H. E. Roscoe hat die in Gemeinschaft mit Bunsen gefundene Methode (1) zur Bestimmung der chemischen Intensität des Tageslichts zu regelmäßigen Beobachtungen in Kew und Parà (2) benutzt. Im Allgemeinen ist die chemische Intensität proportional der Sonnenhöhe und wird beeinflusst durch den Grad der Bewölkung. In Parà zeigt sie unter dem Einfluß der tropischen Gewitter merkwürdige Sprünge. Daß bei gleichen Sonnenhöhen im Frühling und Herbst die Intensität in letzterem größer ist, läßt sich höchstens mit der dann größeren Durchsichtigkeit der Luft in Zusammenhang bringen. Auf die Erkenntnis der Abhängigkeit der thermometrischen Wirkung der Sonnenstrahlen von der Dichte und Beschaffenheit der durchstrahlten Luftschichten sind die actinometrischen Untersuchungen von G. C. Hodgkinson (3) gerichtet, welche auf dem Gipfel des Montblanc und in Chamounix gleichzeitig angestellt sind.

In einer allerdings mehr vom technischen Standpunkt wichtigen Untersuchung hat Th. Gaffield (4) gefunden, daß es kein Glas giebt, welches den Sonnenstrahlen ausgesetzt ungefärbt bleibt; alle von ihm untersuchten Gläser wurden langsamer oder schneller gelblich, grünlich, violett u. s. w. gefärbt, und zwar in ihrer ganzen Masse. Daß diese Wirkung geradezu von der chemischen Intensität des Tageslichtes abhängt, zeigt sich darin, daß die Färbung vom Winter bis in den Juli immer rascher vor sich ging und dann wieder abnahm, genau parallel dem Gange der chemischen Intensität des Tageslichtes nach Roscoe (s. oben).

A. Vogel jun. (5) hat nach dem von Z. Roussin (6) vorgeschlagenen Verfahren die chemische Einwirkung der

(1) Jahresber. f. 1863, 101. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 41; Phil. mag. [4] XXXIV, 313; Pogg. Ann. CXXIV, 353; CXXXII, 404. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XV, 321; Phil. mag. [4] XXXIII, 304. — (4) Sill. Am. J. [2] XLIV, 244, 316. — (5) N. Rep. Pharm. XVI, 155. — (6) Jahresber. f. 1863, 309.

verschieden gefärbten homogenen Lichtstrahlen gemessen durch die (gewogene) Quantität Berlinerblau, welche das Licht aus einer neutralen Auflösung von Eisenchlorid gemischt mit Nitroprussidnatriumlösung ausscheidet. Die Einwirkung geschah auf sieben gleiche Proberöhren, welche je 20 CC. der Lösung enthielten. Diese hingen in sieben geschwärzten Fächern, von denen je eine (natürlich die entsprechende) Wand offen oder mit weißem, blauem, violett u. s. w. Glas bedeckt war. Der ganze Apparat wurde dann während sechs Tagen dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. Wenn die bei directer Bestrahlung gebildete Menge Berlinerblau = 100 gesetzt wird, so sind Folgendes die Resultate :

I. Directes Tageslicht	100	V. Grünes Glas	30
II. Weißes Glas	67	VI. Gelbes „	26
III. Blaues „	56	VII. Rothes „	22
IV. Violettes „	52		

Dafs die Lichtwirkung im Blau eine stärkere war als im Violett, schreibt Vogel der Beschaffenheit des angewandten violetten Glases zu, welches auch rothe Strahlen durchliefs.

Durch Seine früheren Beobachtungen an Jodsilber (1) ist M. C. Lea jetzt (2) zu bestimmten mechanischen Vorstellungen von der photochemischen Action gelangt. Die Analogie zwischen Licht und Wärme mufs in allen Erscheinungen festgehalten werden. Wie ein stark erhitzter, in eine kältere Umgebung versetzter Körper einige Zeit braucht, ehe er seinen Schwingungszustand den umgebenden Körpern mitgetheilt hat, so auch ein stark beleuchteter, plötzlich in's Dunkle versetzter, bei welchem nur diese Zeit im Allgemeinen eine viel kürzere, theilweise eine unmeßbar kleine ist. Diese Ansicht wird bekräftigt durch die Phosphorescenzerscheinungen. — So gut aber an gewissen Körpern sichtbare Strahlen des Spectrums noch längere Zeit bestehen bleiben können, so gut können es auch die unsichtbaren, die chemischen Strahlen. Dieses chemische Nachleuchten nennt Lea *Actinescens*. Die

(1) Jahresber. f. 1865, 282; f. 1866, 262. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 71.

Chemische
Wirkungen
des Lichtes.

Lichtschwingungen können so stark sein, daß sie schon während der Aussetzung und noch weiterhin im Dunkeln an gewissen Körpern (z. B. Chlorsilber) chemische Zersetzungen hervorbringen. Andere Körper dagegen, wie Jodsilber, werden für sich allein nicht beeinflusst, sondern erst dann, wenn sie während des Ausgesetztseins oder auch während der Periode der Actinescenz mit anderen Körpern, die zur Verbindung mit jenen geneigt sind, in Berührung gebracht werden. Auf diese Weise erklären sich vollkommen die im vor. Jahresber. a. a. O. erwähnten Erscheinungen.

Durch diese Theorie tritt nun auch die Bedeutung der zahlreichen Arbeiten von Niépce de St. Victor hervor, welche bisher wenig Würdigung fanden. Er hat die betreffenden Erscheinungen als Activität bezeichnet. Neuerdings (1) hat Er die Abhängigkeit dieser chemischen Nachwirkung von der Farbe des insolirenden Lichtes geprüft und gefunden, daß das blau-violette Ende des Spectrums bedeutend wirksamer ist als der übrige Theil.

Morren (2) macht auf das auffallende Verhalten aufmerksam, welches Chlorsilber in Chlorwasser bei der Belichtung zeigt. Bringt man in eine Glasröhre von etwa 0,5 Met. Länge und drei Centimet. Durchmesser eine mit Silberlösung gefüllte geschlossene Glaskugel nebst einer anderen, welche die äquivalente Menge von Chlorkaliumlösung enthält, füllt man die Röhre möglichst mit Chlorwasser und setzt sie nun zugeschmolzen und nachdem durch Schütteln die Glaskugeln zertrümmert worden sind, dem directen Sonnenlicht aus, so bleibt das gebildete Chlorsilber weiß, so lange noch freies Chlor vorhanden ist, färbt sich aber langsam durch seine ganze Masse rothbraun, wenn das Chlor in Salzsäure übergegangen und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die braune Färbung verschwindet im Dunkeln und selbst im diffusen Tageslicht nach einiger Zeit vollkom-

(1) *Compt. rend.* LXV, 505; *Instit.* 1867, 306; *J. pharm.* [4] VI, 335; *Dingl. pol. J.* CLXXXVIII, 223. — (2) *J. pharm.* [4] VI, 324; *Zeitschr. Chem.* 1868, 191; *Chem. News* XVI, 296.

men, kehrt aber im directen Sonnenlicht wieder und läßt sich beliebig oft hervorrufen und vernichten.

Becquerel (1) hat beobachtet, daß, wenn man eine Electrochemische Untersuchungen. an einem Ende verschlossene und in ihrer Längsrichtung mit einem Spalt versehene Röhre mit einer ziemlich concentrirten Lösung von salpeters. Kupfer füllt und in eine Proberöhre setzt, die mit ebenfalls concentrirter Einfach-Schwefelnatriumlösung gefüllt ist, so daß das äußere und innere Niveau gleich hoch sind, sich kein Schwefelkupfer bildet, sondern sich nach kurzer Zeit in den Spalten und auf der angrenzenden inneren Röhrenwand stark glänzendes metallisches Kupfer von krystallinischem Aussehen absetzt, das sich allmählig vermehrt, den Spalt weiter macht und zuletzt die Röhre sprengt. Mit verdünnten Lösungen zeigen sich dieselben Wirkungen, nur weniger rasch. Um den Capillarräumen jede beliebige Weite geben zu können, hat Becquerel den Versuch auch in der Weise abgeändert, daß Er einen Apparat aus zwei aufeinandergelegten Platten von Bergkrystall oder Glas construirte und die Metalllösung in eine an der einen Bergkrystallplatte angebrachte Aushöhlung oder in ein mit Hülfe von Mastix auf einer Durchbohrung der einen Glasplatte befestigtes Uhrglas brachte. Die aufeinander gelegten und mit Fäden an einander befestigten Platten wurden in die Lösung des Sulfürs getaucht. Nachdem Becquerel vielfach Reduction von Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Kobalt, Blei, Zinn beobachtet hatte, ist Derselbe zu der Erkenntniß gelangt, daß die betreffenden Erscheinungen den vereinten Wirkungen der Affinitäten, der Molecularattraction und der Electricität entstammen und Er bezeichnet sie als Electrocapillarwirkungen. Electrocapillarwirkungen. In dem beschriebenen Versuche bilden die zwei durch den Spalt aufeinander wirkenden Flüssigkeiten

(1) Compt. rend. LXIV, 919, 1211; LXV, 51, 720, 752; Instit. 1867, 155, 193, 353; im Ausz. Zeitsch. Chem. 1867, 374, 455, 515; theilweise auch N. Arch. ph. nat. XXIX, 65; J. pharm. [4] VI, 129.

Electrocapil-
larwirkungen.

eine electriche Säule, für welche anfänglich gewisse Theile des Spalts und später die ausgeschiedenen Metalltheilchen die Schließung übernehmen, wie folgender Versuch lehrt. Wenn man in jede der beiden Flüssigkeiten je ein Ende eines Kupferdrahts eintaucht, so bildet man eine einfache electrochemische Kette, welche aus zwei durch den Röhrenspalt aufeinander einwirkenden Flüssigkeiten und einem Kupferdraht besteht. Das in der alkalischen Lösung befindliche Metalldrahtende wird angegriffen und ist der positive Pol, während das in die metallische Lösung eintauchende Ende den negativen Pol bildet und sich mit Kupfer bedeckt. Es bildet sich unterschwefligs. und salpeters. Natron und in kurzer Zeit ist die Lösung des salpeters. Kupfers zersetzt. Während dieser Reactionen dient der Spalt nur dazu, die Berührung der beiden Lösungen zu vermitteln und den durch diese Reaction und die chemische Wirkung des Sulfürs auf das Kupfer erzeugten electricen Strom fortzupflanzen. Man bemerkt keine Spur von metallischem Kupfer im Spalte und auf den angrenzenden Theilen der inneren Röhrenwand. Entfernt man durch Wegnahme des Kupferdrahts jede metallische Leitung, so erfüllt sich der Spalt und die innere Röhrenwand mit kleinen Krystallen von metallischem Kupfer. Demnach versehen in Abwesenheit des Kupferdrahts gewisse Theile des Spalts dessen Functionen. Die Säule besteht aus zwei Lösungen und den Wänden des Spalts, in welchen die ersteren durch Capillarwirkungen eindringen. Diese Flüssigkeiten befinden sich außerhalb und in der Mitte des Spalts in einem verschiedenen Molecularzustand, eine Bedingung, welche, wie Becquerel (1) schon vor langer Zeit gezeigt hat, genügt, um eine electriche Kette ohne Metall zu bilden. Becquerel hat auch Versuche mit Pergamentpapier ausgeführt. Das eine Ende einer Röhre wurde damit verschlossen, dann die Röhre mit der Metalllösung gefüllt und in die Lösung des Sulfürs eingetaucht. Die Metallnieder-

(1) Jahresber. f. 1854, 249.

schläge an der inneren Oberfläche der Röhre hatten bis-
 weilen die Dicke von mehreren Millimetern; doch sind die
 Vorgänge ungestümer und die gebildeten Producte ändern
 sich rascher. Papier und alle anderen porösen Körper sind
 zur Hervorrufung dieser Erscheinung ganz ungeeignet.
 Dagegen läßt sich zur Trennung der Flüssigkeiten auch
 eine am Boden der mit Leinwand verschlossenen Röhre
 befindliche, 4 bis 5 Centimeter hohe Schicht von zerriebene-
 nem Glas oder Quarz, feinem Sand und Gyps anwenden,
 so daß die Zwischenräume die Capillarräume bilden. Fast
 alle Metalle wurden dadurch aus ihren Lösungen reducirt:
 das Kupfer aus der Nitratlösung in der Form von Dendriten
 in der ganzen Höhe der Sandsäule, eben so Gold, Silber,
 Kobalt, Nickel u. s. w. Eine Lösung von gleichen
 Theilen salpeters. Silber und Kupfer liefert zunächst nur
 Silber in Dendriten oder Blättchen, das Kupfer wird erst
 lange nachher reducirt. Mit Gyps erhält man reducirtes
 Platin, Kobalt u. s. w. und Anzeichen von Reduction des
 Chroms. Die Natur der Wände der Capillarräume scheint
 keinen Einfluß auf die Metallreduction auszuüben. Dage-
 gen ist die Weite des Spaltes von großem Einfluß und
 muß bei den verschiedenen Metalllösungen ungleich sein.
 Ein 0,06 MM. weiter Spalt reicht zur Reduction des Kupfers
 aus, ist aber nicht zur Reduction anderer Metalllösungen
 geeignet. Im Allgemeinen erfolgt die Reduction um so
 eher, je kleiner die Zwischenräume sind. Bei Anwendung
 von dicht aneinander befestigten polirten Bergkrystallplatten,
 in deren Höhlung sich Goldlösung befand, bildeten sich
 die rothen und grünen Farben der Farbenringe zweiter
 Ordnung, mit deren Hülfe die Dicke der Flüssigkeitsschicht
 zwischen den Platten = 0,000098 bis 0,000121 MM. gefunden
 wurde. Es ist dies eine der untersten Grenzen für den
 Capillarraum, um die Reduction des Goldes zu bewirken.
 Ersetzt man die Einfach-Schwefelnatrium- oder -Schwefel-
 wasserstoffschwefelammoniumlösung durch andere Flüssig-
 keiten, wie caustisches Kali oder Natron, durch eine Lö-

Elektrocapil-
larwirkungen.

Electrocapil-
larwirkungen.

sung von Glycose in caustischem Natron, durch concentrirtes Salzwasser, so treten die Reductionen entweder gar nicht auf, oder sind getrübt und springen weniger in die Augen. — Becquerel hat noch ähnliche Versuche angestellt, um unlösliche Körper in krystallisirtem oder krystallinischem Zustand (1) zu erhalten. Eine mit Pergamentpapier verschlossene und mit einer ziemlich concentrirten Chlorcalciumlösung gefüllte Röhre wurde in eine Lösung von zweifach-kohlens. Natron getaucht; letztere durchdrang das Papier und bildete rhomboëdrische Krystalle von kohlens. Kalk. Auch kiesels. Thonerde, chroms. Blei, schwefels. und kohlens. Baryt wurden so krystallisirt erhalten. — Nach Becquerel's Versuchen durchdringen die Säuren leichter die Capillarräume, als Lösungen von doppelt-kohlens. Alkali, caustischem Kali oder mit Lackmus blaufärbtes Wasser. — Becquerel macht schliesslich auf die Bedeutung Seiner Versuchsergebnisse für geologische und physiologische Vorgänge aufmerksam. — In einer dritten Abhandlung zeigt Becquerel (2), dass in einem Apparate, welcher aus einem eine Lösung enthaltenden Gefäss besteht, in welches eine gespaltene Röhre mit einer anderen (zur ersteren) eine starke Verwandtschaft besitzenden Lösung eintaucht, der Spalt so eng sein kann, dass eine chemische Einwirkung durch Entstehung von Niederschlägen oder Färbungen nicht erkennbar ist und doch ein derselben entstammender Strom durch den Spalt geht. Dabei kann ein Spalt für eine Lösung von Ferrocyankalium einer- und schwefels. Eisenoxyd andererseits, oder von chroms. Kali einer- und salpeters. Blei andererseits undurchdringlich sein, während derselbe Salpetersäure zu Wasser durchgehen lässt. Eine Vorrichtung mit solch' engem Spalt gestattet auch einem von ihr unabhängigen, aus einer zu-

(1) Vgl. über frühere Versuche Desselben, mineralische Substanzen auf electrochemischem Wege nachzubilden, Jahresber. f. 1861, 203. —

(2) Compt. rend. LXV, 720.

sammengesetzten Säule hervorgehenden Strom den Durchgang durch die beiden Lösungen und den Spalt. — Becquerel hat ferner bezüglich der Pflanzelectricität die früher von Ihm (1) erhaltenen Hauptresultate unter dem Gesichtspunkt der Electrocapillarwirkungen geprüft und nimmt nach Seinen Versuchen als Grundregel an, daß in den Pflanzen das Mark und im Allgemeinen das Zellgewebe immer positiv ist bei seiner Berührung mit den angrenzenden Schichten. Er findet ferner, daß der Erdboden immer positiv ist in seiner Beziehung zu den Wurzeln, dem Stamm und den Blättern, d. h. zu den Flüssigkeiten, welche diese befeuchten oder sich in ihren Geweben befinden. Dabei erklärt Becquerel die positiven Theile, positiven Flüssigkeiten und die in diesen gelösten Substanzen für reicher an Sauerstoff, für höher oxydirt als die anderen Theile.

Von B. Renault (2) ist eine ausgedehnte Experimental- Electrolyti-
sches Gesetz. untersuchung angestellt worden zur Verification des electrolytischen Gesetzes in der schon von Becquerel (3) gegebenen genaueren Form. Indem als „electrisches Aequivalent“ diejenige Electricitätsmenge definirt wurde, welche nothwendig ist, um ein Aequivalent Wasser (z. B. 9 Mgrm.) zu zersetzen, findet Renault 1) daß die Zahl von in einer Säule erzeugten electrischen Aequivalenten weder durch das Element, das am positiven Pol ausgeschieden wird, noch durch das den negativen Pol bildende electropositive Element, welches in Lösung geht, ausgedrückt wird; sondern daß sie gleich ist der Zahl von electronegativen Aequivalenten, welche in der das negative Metall berührenden Flüssigkeit electrolysirt werden und sich mit dem negativen Metall verbinden; 2) es ist also die erzeugte Electricitätsmenge proportional der Zahl von negativen Aequivalenten der zunächst gebildeten Verbindung. Wenn diese daher später

(1) Jahresber. f. 1850, 238. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 137. — (3) Ann. ch. phys. [3] XI, 162, 257.

Electrolytisches Gesetz.

durch das umgebende Mittel eine Aenderung erleidet, so ist dieser secundäre chemische Vorgang nicht mehr von Electricitätsentwicklung begleitet und bleibt unwirksam für den Strom. Es folgt daraus im Einklange mit der Grotthufs'schen Theorie der Electricitätsleitung in Flüssigkeiten, daß ein einfacher Körper, der in der Flüssigkeit einer galvanischen Kette nur mechanisch gelöst enthalten ist, niemals durch seine Wirkung auf eine der Polplatten oder eines der Verbindungsproducte einen Einfluß auf den Strom ausüben kann; 3) wenn man die Menge des am negativen Pole gelösten Metalls und die Zahl von erzeugten Electricitätsäquivalenten kennt, so läßt sich daraus die Formel der im ersten Momente gebildeten Verbindung berechnen, was auf directem Wege oft sehr schwierig ist.

Die Ausnahmen, welche bei der Zersetzung von Eisenchlorid und ähnlich zusammengesetzten Eisenverbindungen, sowie bei einigen Zinnverbindungen auftreten, sind nur scheinbare; denn Renault beweist durch einen directen Versuch, daß z. B. Eisenchlorid nicht wie eine binäre Verbindung zersetzt wird, ganz im Einklange mit Buff's Ansicht (1). Im zweiten Theil der Arbeit wird bewiesen : 1) daß die Legirungen bei ihrer Lösung dieselbe Electricitätsmenge erzeugen wie die Metalle, aus denen sie bestehen, wenn letztere sich lösen, ohne vorher eine Verbindung mit einander eingegangen zu sein; 2) daß die Schwefel- und Arsenverbindungen der Metalle bei der Oxydation oder Chlorverbindung ihrer Elemente Electricitätsmengen liefern, welche durch die Formel derjenigen Producte bestimmt werden, die durch die Electrolyse der lösenden Flüssigkeit gebildet werden. Hierauf gründet Renault eine neue Methode der Analyse für binäre und einige ternäre Verbindungen.

(1) S. die Abhandlung Ann. Ch. Pharm. CXIV, 1 und Jahresber. f. 1855, 282.

Zersetzung
durch den
electrischen
Strom.

Nach G. Salet (1) sind in dem Faraday'schen Gesetz — daß beim Durchgang eines electrischen Stroms durch eine Flüssigkeit unter Zersetzung der letzteren einander chemisch äquivalente Mengen an den beiden Electroden ausgeschieden werden — unter äquivalenten Mengen nicht den s. g. Aequivalentgewichten proportionale, sondern solche Mengen zu verstehen, welchen in der bestandenen Verbindung gleiche Werthigkeit (Atomigkeit, Quantivalenz) zukommt. In dieser Auffassung wird das Faraday'sche Gesetz bestätigt, wenn verschiedene Electrolyten von demselben Strom durchlaufen werden. Wie folgende Zusammenstellung (2) zeigt :

gleichzeitig zersetzte Mengen			äquivalente Mengen		
H; Cl	$\frac{1}{2}(\text{H}_2; \text{SO}_4)$	$\frac{1}{2}(\text{H}_2; \text{N})$	H', Cl'	$\frac{1}{2}(\text{SO}_4)''$	$\frac{1}{2}\text{N}'''$
$\frac{1}{2}(\text{Cu}; \text{Cl}_2)$	$\frac{1}{2}(\text{Cu}_2; \text{Cl}_2)$	$\frac{1}{2}(\text{Sb}; \text{Cl}_3)$	$\frac{1}{2}\text{Cu}''$	$\frac{1}{2}(\text{Cu}_2)''$	$\frac{1}{2}\text{Sb}'''$
$\frac{1}{2}(\text{H}_2; \Theta)$	$\frac{1}{2}(\text{H}_2; \Theta_2)$		$\frac{1}{2}\Theta''$	$\frac{1}{2}(\Theta_2)''$	

besteht keine Ausnahme für dieses Gesetz, wenn man es den Grundsätzen der neueren Chemie gemäß auslegt. — Salet erörtert ferner die Aequivalenz zwischen Wärme, Electricität, mechanischer und chemischer Arbeit, um zu zeigen, daß der Ausdruck electrische Spannung oder electromotorische Kraft äquivalent sei dem Ausdruck chemische Affinität (*chemical activity or affinity*), eben so wie der Ausdruck Electricitätsmenge der chemischen Bezeichnung Atomigkeit (Werthigkeit) entspreche.

Die Fortführung materieller Theilchen durch den Strom, welche von Wiedemann entdeckt wurde (3), kann nach L. Daniel (4) sehr schön gezeigt werden, indem man in eine horizontale, an beiden Enden aufwärts gebogene und mit gesäuertem Wasser gefüllte Glasröhre von 10 bis 12 MM. Durchmesser einen 2 bis 3 Centimeter langen Quecksil-

(1) Laborat. 1867, 248. — (2) Vgl. bezüglich der experimentellen Grundlagen Jahresbericht über die Fortschritte der Physik, von Fr. Zammerner f. 1857, 248; ferner diesen Jahresber. f. 1857, 53, 56; f. 1858, 25; f. 1859, 35; f. 1866, 83. — (3) Jahresber. f. 1852, 266; f. 1856, 235. — (4) Compt. rend. LXIV, 599; Instit. 1867, 93.

bertropfen bringt und dann in die beiden Enden der Flüssigkeit die Poldrähte einer Kette eintauchen läßt. Vier Bunsen'sche Elemente genügen, um den Tropfen vom positiven Pol gegen den negativen hin in Bewegung zu setzen. Dasselbe Experiment kann mit dem Ruhmkorff'schen Apparate gemacht werden.

Leitungs-
widerstand.

P. Br. Warren (1) hat verschiedene Oele auf ihren electrischen Leitungswiderstand untersucht, um daraus womöglich eine Methode zu erhalten, um Verfälschungen zu entdecken. Da Terpentinöl einen viel größeren, Alkohol einen viel kleineren Widerstand besitzt, als alle die im Handel wichtigen Oele, so sind in der That die Fälschungen, soweit sie durch Zusatz dieser beiden Mittel bewerkstelligt werden, leicht an der Aenderung des Widerstandes zu erkennen.

Hydroelectri-
sche Ketten.

E. Duchemin (2) macht darauf aufmerksam, daß Pikrinsäure in wässriger Lösung sehr geeignet ist, um in Bunsen'schen Elementen die Salpetersäure zu ersetzen, wodurch namentlich die schädlichen Dämpfe vermieden werden. Man kann die verdünnte Schwefelsäure ferner noch durch Meerwasser ersetzen. Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Pikrinsäure macht die Kette wirksamer. Auch in Elementen mit *einer* Flüssigkeit leistet Pikrinsäurelösung mit etwas Schwefelsäure gute Dienste.

Da das Antimon unter den gewöhnlichen Metallen das electronegativste ist und von verdünnter Schwefelsäure nicht im Mindesten angegriffen wird, so schlägt es R. Böttger (3) mit Zink combinirt für solche Volta'sche Batterien vor, welche kein perpetuirliches Geschlossensein erfordern. Sehr bedeutende und constante Effecte giebt die Verbindung von

(1) Chem. News XVI, 161; Pharm. Journ. Trans. [3] IX, 177. —

(2) Compt. rend. LXIV, 760; Zeitschr. Chem. 1867, 349; J. pr. Chem. CII, 55. — (3) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1866/67, 64; J. pr. Chem. C, 379; CIII, 311.

einen amalgamirten Zinkcylinder, in einer völlig gesättigten Lösung gleicher Theile Kochsalz und Bittersalz stehend, mit einem in verdünnter Schwefelsäure in einer Thonzelle stehenden Antimonblock. Hydroelectrische Ketten.

Derselbe bespricht (1) die Mängel einiger neuerdings empfohlenen Elemente, und empfiehlt einige andere Combinationen, die sich namentlich durch die Abwesenheit der zerbrechlichen Thonzellen auszeichnen. Das erste, zu nicht immer geschlossenen Strömen geeignete Element besteht aus einem amalgamirten Zinklechcylinder und einem massiven Gaskohleneinsatz, deren Zwischenraum mit einem Gemisch von gleichen Theilen pulverisirten Kochsalzes und Bittersalzes gefüllt wird. Diese Mischung wird etwas festgestampft und mit einer Lösung derselben Salze befeuchtet. — Eine zweite sehr kräftige und zu Vorlesungen geeignete Batterie besteht aus einem Kohlenbecher, welcher bis zu $\frac{3}{4}$ mit einer Mischung gleicher Volume schwefels. Eisenoxyds und gewöhnlichen Wassers gefüllt wird, in welche dann ein amalgamirter Zinkcylinder eingetaucht wird.

Zum Amalgamiren der Zinkcylinder in den Ketten empfiehlt Demance (2) das höchst einfache Mittel, in das Gefäß, welches den Zinkcylinder aufnimmt, einige Tropfen Quecksilber zu schütten. Unter dem Einflusse des Stromes vollzieht sich dann die Amalgamation von selbst und zwar in sehr vollkommener Weise.

J. Chautard (3) beschreibt einen hübschen Vorversuch, um mittelst einer mit Sauerstoff gefüllten Seifenblase den Diamagnetismus dieses Gases zu zeigen. Magnetismus.


T. L. Phipson (4) glaubt, daß der mehrfach constairte Magnetismus von angeblich reinem Eisenglanz immer

(1) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1865/66, 52; J. pr. Chem. CI, 291; Bull. soc. chim. [2] VIII, 317. — (2) Compt. rend. LXV, 1086. — (3) Compt. rend. LXIV, 1141; Pogg. Ann. CXXXI, 656. — (4) Bull. soc. chim. [2] VII, 321.

Magnetismus. auf einem Gehalt desselben an Magneteisen beruht (1). In Rotheisenstein aus dem Fürstenthum Waldeck fand Er 2 bis 4 pC., in einem magnetischen Eisenglanz aus der Gegend von Wildungen neben 19 pC. Quarz und 57 pC. Eisenoxyd sogar 23 pC. Eisenoxyduloxyd.

Derselbe Beobachter hat gefunden (2), daß gewisse eisenhaltige Mineralien, wie vor Allen der Ilmenit (aus Norwegen), durch den magnetischen Strich magnetisirt werden können. Das genannte Mineral steht zwischen Eisen und Stahl in Hinsicht der leichten Magnetisirbarkeit und der Dauerhaftigkeit des Magnetismus.

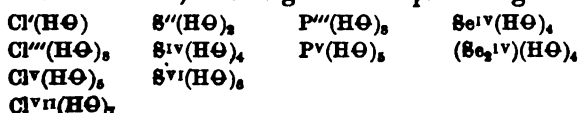
(1) Rammelsberg fand (Jahresber. f. 1858, 687) in dem octaëdrisch krystallisirten stark magnetischen Eisenerz vom Vesuv nur Eisenoxyd und Magnesia, nebst Spuren von Eisenoxydul. Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 201; f. 1862, 191; f. 1868, 256. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 322. Titaneisen fand Greifs (Jahresber. f. 1856, 201) an und für sich magnetisch, wiewohl nicht polar.



Unorganische Chemie.

E. J. Mills (1) hat Seine Ansichten über das Wesen Allgemeines. der Isomerie dargelegt. Isomerie.

G. F. Barker (2) geht in einer Abhandlung über die Constitution der Säuren. Constitution der normalen und abgeleiteten Säuren von der Nomenclatur. Annahme aus, daß die ersteren durch directe Sättigung sämtlicher Verwandtschaftseinheiten eines negativen elementaren Atoms mittelst Hydroxyl ($\text{H}\Theta$) entstehen und daß die derivirten Säuren aus den normalen oder Orthosäuren durch successiven Austritt von Wassermoleculen hervorgehen, wie sie auch aus dem Anhydrid durch Zutritt von Wasser gebildet werden können. Indem Barker ferner die Quantivalenz der Elemente als nach paaren Atomzahlen veränderlich betrachtet, findet Er für verschiedene Gruppen mehrere Orthosäuren, wie folgende Beispiele zeigen :



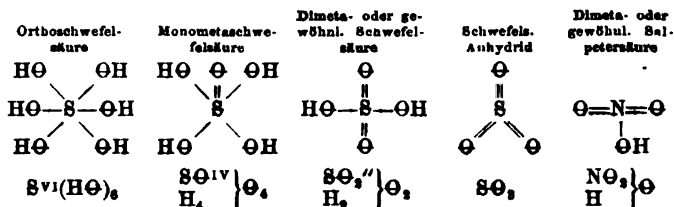
Die derivirten Säuren bezeichnet Barker als Metasäuren, und zwar nach der Zahl der eliminirten Wassermoleculle als Mono-, Di-, Tri- u. s. w. Metasäuren. Z. B. :

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 1. — (2) Sil. Am. J. [2] XLIV, 334.

Constitution
der Säuren.
Nomenclatur.

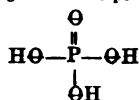
	Unterchlorige S.	Chlorige S.	Chlorsäure	Ueberschlorsäure
Orthosäure	$\text{HCl}^{\text{I}}\text{O}$	$\text{H}_2\text{Cl}^{\text{III}}\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{Cl}^{\text{V}}\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{Cl}^{\text{VII}}\text{O}_4$
Monometasäure		HClO_2	H_2ClO_3	H_2ClO_4
Dimetasäure			HClO_3	H_2ClO_4
Trimetasäure				HClO_4
	Schweflige S.	Schwefelsäure	Salpetrige S.	Salpetersäure
Orthosäure	$\text{H}_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_6$	$\text{H}_2\text{N}^{\text{III}}\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{N}^{\text{V}}\text{O}_5$
Monometasäure	H_2SO_3	H_2SO_4	HNO_2	HNO_3
Dimetasäure		H_2SO_4		HNO_3

Das Radical (Element) fungirt daher in den Orthosäuren und Metasäuren mit derselben Quantivalenz; in den ersteren sind aber die Verwandtschaftseinheiten desselben sämmtlich durch Hydroxyl oder durch Sauerstoff mit anderen positiven Atomen, in den Metasäuren theilweise durch Sauerstoff gesättigt; nur in den letzteren können daher sauerstoffhaltige Radicale angenommen werden. Barker verdentlicht diese Uebergänge durch graphische und durch gewöhnliche typische Formeln in folgender Weise :

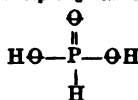


Da in den Orthosäuren nach der gegebenen Definition die Zahl der Wasserstoffatome nicht gröfser sein kann als die der Sauerstoffatome, so ist ein Ueberschufs der ersteren als Hydroxyl ersetzend und folglich direct an das elementare Atom angelagert zu betrachten :

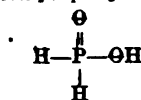
Monometaphosphorsäure oder
gewöhnl. Phosphorsäure



Phosphorige Säure



Unterphosphorige Säure



Eine zweite Klasse von Metasäuren entsteht durch Austritt von Wasser aus einer Gruppe mehrerer Moleculs einer Orthosäure. Die von Barker gewählte Bezeichnung derselben, welche der Nomenclatur ähnlich ist, die von

Weltzien (1) für die Polysiliciumsäuren angewendet wurde, Constitution
der Säuren.
Nomenclatur.
ergibt sich aus Folgendem :

	Disiliciumsäure	Trisiliciumsäure	Diphosphorsäure	Triphosphorsäure
Ortho-	$H_6Si_2O_5^*)$	$H_{12}Si_3O_{13}^*)$	$H_{10}P_2O_{10}^*)$	$H_{12}P_3O_{15}^*)$
Monometa-	$H_4Si_2O_7$	$H_{10}Si_3O_{11}$	$H_8P_2O_9$	$H_{12}P_3O_{14}$
Dimeta-	$H_4Si_2O_8^*)$	$H_8Si_3O_{10}$	$H_6P_2O_8^*)$	$H_{11}P_3O_{13}$
Trimeta-	$H_2Si_2O_6$	$H_6Si_3O_9^*)$	$H_4P_2O_7$	$H_9P_3O_{12}^*)$
Tetrameta-	Si_2O_4	$H_4Si_3O_8$	$H_2P_2O_6^*)$	$H_7P_3O_{11}$
Pentameta-		$H_2Si_3O_7$	P_2O_5	$H_6P_3O_{10}$
Hexameta-		Si_3O_6		$H_3P_3O_9^*)$
Heptameta-				$H_2P_3O_8$

Die mit *) bezeichneten Säuren sind nicht selbstständige Verbindungen, sondern bloße Multipla der einfachen Ortho- oder Metasäuren.

Heptameta-Trijodsäure HJ_3O_8

Pentameta-Diüberjodsäure $H_4J_2O_9$

Enneameta-tetrajods. Kali $K_4J_4O_{11}$

Pentameta-tetrabors. Natron $Na_2B_4O_7$ (Borax)

Enneameta-octobors. Magnesia $Mg_8B_8O_{16}$

Monometa-diarsenigs. Kupferoxyd $Cu_2As_2O_6$ (Scheele's Grün)

Trimeta-diarsens. Bleioxyd $Pb_3As_2O_7$

Eine letzte Klasse von Ortho- und Metasäuren entsteht, wenn eine Gruppe mehrerer elementaren Atome $(C_2)^{VI}$, $(Cr_2)^{VI}$, $(Si_2)^{VI}$, $(Fe_2)^{VI}$ als Radical fungirt. Beispielsweise ergibt sich für (C_2) die Reihe :

Ortho-Oxalsäure $H_2(C_2)O_4$ Monometa-Oxalsäure $H_4(C_2)O_6$ Dimeta-Oxalsäure $H_6(C_2)O_8$ Dicarbontrioxyd $(C_2)O_3$

Barker bespricht diese Säuren, deren Definition theilweise mit jener der bisherigen Polysäuren zusammenfällt, nicht näher. — In ähnlicher Weise läßt sich die Constitution der Basen interpretiren. In Folge der geringeren Veränderlichkeit in der Quantivalenz der positiven elementaren Radicale ist die Zahl der normalen Basen, welche jedes Radical bildet, eine geringere; die Atomgruppen $(Fe_2)^{VI}$, (Hg_2) u. a. spielen aber bei denselben eine gröfsere Rolle. — Barker erörtert noch an zahlreichen Beispielen, wie sich viele basische Salze auf für sich nicht bekannte Ortho- und Metasäuren zurückführen lassen. Bezüglich dieser Ausführungen verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Jahresber. f. 1864, 211.

Constitution
der Säuren.
Nomenclatur.

C. Weltzien (1) schlägt die Bezeichnung *Metasäuren* für diejenigen Säuren vor, welche aus einem Molecül einer mindestens dreibasischen Orthosäure [nach der bisherigen Definition (2)] durch Austritt eines Molecüls Wasser entstehen, den Namen *Parasäuren* dagegen für diejenigen, welche sich von zwei Molecülen zwei- oder mehrbasischer Säuren durch Austritt eines Molecüls Wasser ableiten. Man hat :

1 Mol. Orthosäure				Metasäure
H_3PO_4	—	H_2O	=	HPO_3
H_2SiO_4	—	H_2O	=	H_2SiO_3
2 Mol. Orthosäure				Parasäure
$2 \text{H}_2\text{SO}_4$	—	H_2O	=	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
$2 \text{H}_2\text{CrO}_4$	—	H_2O	=	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$2 \text{H}_3\text{PO}_4$	—	H_2O	=	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
$2 \text{H}_2\text{SiO}_4$	—	H_2O	=	$\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7$

A. V. Harcourt (3) hat einige Bemerkungen über chemische Nomenclatur mitgetheilt.

C. Weltzien (4) gab eine Zusammenstellung der Formeln sämtlicher unorganischer Verbindungen, einschließlich der Cyanverbindungen und Mineralien.

Vorlesungs-
versuche.

J. S. Cooke jun. (5) beschrieb einige Vorlesungsversuche zur Illustrirung der Volumverhältnisse, in welchen sich Wasserstoff mit Sauerstoff, Chlor und Stickstoff verbindet. Auch G. Merz (6) hat eine Reihe von Vorlesungsversuchen angegeben. Bezüglich beider müssen wir auf die Originalmittheilungen verweisen.

Sauer-
stoff.

Reinen, von Chlor und Ozon freien Sauerstoff empfiehlt R. Böttger (7) durch schwaches Erhitzen von übermangans. Kali darzustellen. — Zur Gewinnung des Sauerstoffs in großem Maßstabe wurden mehrere Verfahrungsweisen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 110. — (2) Jahresber. f. 1859, 152; f. 1864, 212, 476. — (3) Chem. News XVI, 272. — (4) In Seiner Schrift: Systematische Uebersicht der sogen. unorganischen Verbindungen. Heidelberg 1867. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIV, 189; Phil. Mag. [4] XXXV, 48. — (6) J. pr. Chem. CI, 261. — (7) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1866/67, 69; J. pr. Chem. CIII, 316.

beschrieben. — Tessié du Mothay (1) leitet einen Strom von Wasserdampf über auf etwa 450° erhitztes mangans. Alkali und oxydirt das zurückbleibende Gemenge von Manganoxyd und Alkalihydrat durch Ueberleiten von Luft in der Glühhitze. — A. Mallet (2) erhitzt Kupferchlortür, mit Kaolin oder Sand gemengt und mit 20 pC. Wasser befeuchtet, in horizontal liegenden und um ihre Axe drehbaren Retorten unter Ueberleiten von Luft mehrere Stunden auf 100° und zersetzt hierauf das gebildete Oxychlorid durch stärkeres Erhitzen (auf etwa 400°), worauf das Chlortür nach dem Erkalten auf's Neue oxydirt wird (3). Verwandelt man das Oxychlorid durch Eindampfen mit der erforderlichen Menge von käuflicher Salzsäure (50 pC.) in Chlorid, so erhält man durch Erhitzen des Rückstandes Chlor (4), bei ungenügendem Zusatz ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff. 100 Kilogr. Kupferchlortür liefern nach der Verwandlung in Oxychlorid etwa drei Cubikmeter Sauerstoff, oder nach der Verwandlung in Chlorid sechs bis sieben Cubikmeter Chlor. — Gondolo (5) beschrieb einige Modificationen des Verfahrens von Boussingault (6). Dem reinen Baryt setzt Er zur Verhütung der Frittung ein Gemenge von Kalk, Magnesia und mangans. Kali zu und erhitzt die Mischung in beschlagenen gusseisernen Röhren.

F. Crace Calvert (7) machte Mittheilung über die

(1) *Instit.* 1868, 48; *J. pharm.* [4] VII, 49; *Dingl. pol. J.* CLXXXVI, 230. — (2) *Compt. rend.* LXIV, 226; *Instit.* 1867, 60; *Bull. soc. chim.* [2] VII, 522; *J. pharm.* [4] VI, 47; *J. pr. Chem.* CI, 254; *Dingl. pol. J.* CLXXXIV, 442; *Zeitschr. Chem.* 1867, 191; *Chem. Centr.* 1868, 238; *Sill. Am. J.* [2] XLIII, 389. — (3) Nach einer späteren Mittheilung von Mallet (*Compt. rend.* LXVI, 349) geht das Kupferchlortür zwischen 100° und 200° und selbst bei noch höheren Temperaturen in einem Strom von feuchter Luft fast augenblicklich in Oxychlorid, und das letztere, bei gleichzeitigem langsamem Zutropfen von Salzsäure, in wasserfreies Chlorid über. — (4) Vgl. *Jahresber. f.* 1861, 898. — (5) *Compt. rend.* LVI, 488; *Zeitschr. Chem.* 1868, 416; *Dingl. pol. J.* CLXXXVIII, 322. — (6) *Jahresber. f.* 1861, 295. — (7) *Chem. Soc. J.* [2] V, 293; *J. pr. Chem.* CI, 397; *Dingl. pol. J.* CLXXXV, 293; *Zeitschr. Chem.* 1867, 439; *Chem. Centr.* 1867, 828; *Compt. rend.* LXIV, 1246; *Bull. soc. chim.* [2] IX, 49; *J. pharm.* [4] VI, 195.

Sauerstoff. oxydirenden Wirkungen des in Holzkohle condensirten Sauerstoffs. Mit Salzsäure ausgelaugte Buchsbaumkohle wurde getrocknet, geglüht, noch rothglühend durch Quecksilber in ein gemessenes Volum von Sauerstoff gebracht und nach Beendigung der Absorption (bei welcher niemals Kohlensäure entstand) der zu oxydirende Körper zugegeben. Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff wurden in reichlicher Menge zersetzt und veranlassten unter Bildung von Schwefelsäure und Phosphorsäure das Verschwinden eines weiteren Sauerstoffvolums. Dagegen konnte die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak nicht nachgewiesen werden. Aethylalkohol wurde zu Essigsäure, Amylalkohol zu Valeriansäure, Methylalkohol zu Ameisensäure (diese war mit weniger Sicherheit erkennbar) oxydirt. Aethylen und Propylen schienen keine anderen Producte als Kohlensäure und Wasser, Amylen neben Kohlensäure auch eine (nicht isolirte) ätherische Verbindung zu geben.

**Lichtent-
wicklung bei
langsamer
Verbrennung**

H. Baumhauer (1) hat einige Fälle von Lichtentwicklung bei langsamer oder unvollständiger Oxydation (2) beobachtet. Er bestätigt (3), daß Natrium in völliger Dunkelheit sowohl auf frischen Schnittflächen als bei der Zersetzung des Wassers leuchtet und Kalium auf Schnittflächen noch intensiver, wiewohl wegen der rascheren Oxydation nur kürzere Zeit. Schreibpapier, auf einer heißen Ofenplatte bis zur beginnenden Bräunung erhitzt, giebt eine im Dunkeln deutlich sichtbare Lichtentwicklung und leuchtet noch einige Zeit nach der Entfernung von der Wärmequelle. Auch feines Sägemehl von Birkenholz, sowie Kleie geben im Dunkeln bei der Röstung ein solches phosphorisches Licht aus.

**Verbrennung,
Flamme.**

Frankland (4) hat in einem an der *Royal Institution*

(1) J. pr. Chem. CII, 123, 361. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl. I, 180 ff. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 121; f. 1858, 116. — (4) Pharm. J. Trans. [2] IX, 127; aus Journal f. Gasbeleuchtung, Juli 1867, 291 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 279; Chem. Centr. 1867, 1053.

gehaltenen Vortrag die Ansicht entwickelt, daß das Leuchten der Flammen nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, von dem Glühen ausgeschiedener fester Partikeln, sondern vielmehr, wenn nicht ausschließlich, doch hauptsächlich von dem Dichtigkeitszustande der brennbaren Dämpfe abhängig ist, also auf dem heftigen Erglühen sehr dichter Dämpfe oder Gase beruht. Die wichtigsten der von Ihm angeführten Argumente sind die folgenden. Die Verbrennung des metallischen Arsens, des Schwefelarsens, sowie die von arsenhaltigem Wasserstoff, oder von Wasserstoff, worin arsenige Säure verdampft wurde, erfolgt im Sauerstoff mit intensiver Lichtentwicklung, obgleich kein fester Körper ausgeschieden wird; dasselbe ist auch bei der Verbrennung des Phosphors anzunehmen. Wird Schwefelkohlenstoff in Luft verbrannt, so läßt sich in der wenig leuchtenden Flamme kein ausgeschiedener Kohlenstoff nachweisen (eine eingeschobene Porcellanplatte bedeckt sich nicht mit Ruß); noch weniger ist derselbe daher bei der Verbrennung in Sauerstoff oder Stickoxyd vorauszusetzen, und gleichwohl entwickelt die Flamme in diesem Falle in Folge der gesteigerten Temperatur ein intensives Licht. Gewöhnliches oder Chlorknallgas verbrennen in geschlossenen Gefäßen mit stark leuchtender Flamme; ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff zeigt dasselbe Verhalten. Auch die Lichtentwicklung der Arsenflamme wird durch Verminderung des Drucks verringert, durch Steigerung des Drucks erhöht; die wenig leuchtende Weingeistflamme nimmt in comprimierter Luft lebhaften Glanz an. Die Flamme des in Sauerstoff brennenden Arsendampfes und die einer Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd geben ferner ein continuirliches Spectrum; ein solches ist daher keineswegs von der Anwesenheit glühender fester Theilchen abhängig. Frankland schließt aus allem Diesen, daß auch in der Flamme des Leuchtgases oder der Leuchtstoffe überhaupt die Lichtentwicklung von erglühenden stark verdichteten Kohlenwasserstoffen ausgeht, die

sich somit dem Arsen- und Phosphordampf in der Arsen- und Phosphorflamme ähnlich verhalten würden. Er sieht eine Unterstützung dieser Annahme darin, daß die leuchtende Flamme des Leuchtgases vollkommen durchsichtig ist, was mit der Gegenwart fester Theilchen unvereinbar erscheint, sowie in dem Umstand, daß der abgeschiedene Ruß keineswegs reiner Kohlenstoff ist, sondern erhebliche Mengen von Wasserstoff enthält.

Ozon,
Autoson.

Weltzien (1) macht darauf aufmerksam, daß, da das Ozon aller Wahrscheinlichkeit nach aus drei verbundenen Sauerstoffatomen besteht, die Bedingungen für dessen Bildung bei solchen Reactionen am günstigsten sein müssen, bei welchen drei Sauerstoffatome frei werden, und daß solche Zersetzungen bei der Chromsäure, der Mangansäure und der Uebermangansäure vorkommen, von welchen Er insbesondere die der Uebermangansäure eingehend bespricht. Fein gepulvertes zweifach-chroma. Kali bildet beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Ozon, wie der Geruch und das Verhalten des Gases zu blankem Silber und zu Jodkaliumstärkekleister beweisen.

L. L. Soret (2) hat, um für die früher von Ihm gefundene Dichte des Ozons (3) eine Controle zu gewinnen, das Diffusionsvermögen dieses Gases vergleichungsweise mit dem des Chlors bestimmt. Als Diffusionsapparat benutzte Er zwei gleichgroße Glasröhren von etwa 45 MM. innerem Durchmesser und 250 CC. Capacität, welche an beiden Enden durch aufgeschliffene Glasplatten von der Form länglicher Vierecke verschlossen waren. Diese an correspondirenden Stellen durchlöchernten Glasplatten wurden durch federnde Vorrichtungen fest, aber verschiebbar auf den Mündungen der Röhren anliegend erhalten und der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 107. — (2) Compt. rend. LXIV, 904; Ann. ch. phys. [4] XIII, 257; N. Arch. ph. nat. XXX, 306; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 148; Pogg. Ann. CXXXII, 170; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 388; Phil. Mag. [4] XXXIV, 26. — (3) Jahresber. f. 1866, 120.

luftdichte Verschluss durch Benetzen mit einem Tropfen Schwefelsäure bewirkt; durch Verschieben der Platten in der Weise, daß die Oeffnungen über die Mündungen der Röhren kamen, konnte man Gas einleiten oder austreten und diffundiren lassen. Die eine der Röhren wurde mit Sauerstoff, die andere mit chlorhaltigem oder ozonhaltigem (electrolytischem) Sauerstoff gefüllt und beide Röhren verschlossen über einander gestellt, nachdem ein Tropfen Schwefelsäure zwischen die beiden sich berührenden Verschlussplatten gebracht worden war; durch Verschieben dieser letzteren wurde die Communication hergestellt und die Diffusion 45 Minuten unterhalten. Zur Bestimmung des Gehaltes der beiden Röhren an Chlor oder Ozon wurden dieselben alsdann verschlossen in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Wanne (mit dem unteren Ende einige Centimeter unter die Oberfläche der Säure) getaucht und in die conische Oeffnung der dickeren oberen Verschlussplatte eine eingeschlifene Ableitungsröhre eingesteckt, deren freies Ende in Jodkaliumlösung tauchte. Nachdem hierauf die Oeffnung der Platten über die Mündung der Röhre geschoben und der untere Verschluss entfernt war, wurde durch einen Luftstrom der Röhreninhalt in die Jodkaliumlösung getrieben und das abgeschiedene Jod nach dem Bunsen'schen Verfahren bestimmt. Die Summe des in beiden Gefäßen gefundenen Chlors oder Ozons gab diejenige Menge (V), welche zu Anfang des Versuchs im unteren Gefäß enthalten war, die im oberen Gefäß gefundene den durch Diffusion innerhalb 45 Minuten eingetretenen Antheil (v). Die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; das Volum des Ozons ist unter der Annahme berechnet, daß dasselbe das Doppelte von dem des absorbirten Sauerstoffs beträgt.

Ozon,
Antozon.

D i f f u s i o n					
des Chlors			des Ozons		
V	v	$\frac{v}{V}$	V	v	$\frac{v}{V}$
3,10CC.	0,74CC.	0,2387	4,68CC.	1,29CC.	0,2756
4,27	1,01	0,2365	9,13	2,45	0,2683
6,64	1,48	0,2230	9,49	2,53	0,2660
10,34	2,34	0,2263	10,89	3,03	0,2782
11,18	2,51	0,2245	12,71	3,40	0,2675
17,91	4,05	0,2261			
53,44	12,13	Mittel 0,2270	46,90	12,70	Mittel 0,2708

Für das Chlor wie für das Ozon sind die diffundirten Mengen proportional den bei Beginn der Versuche im unteren Gefäße enthaltenen. Für jeden CC. Chlor diffundirten in 45 Minuten 0,227 CC. in das obere Gefäß, für jeden CC. Ozon in derselben Zeit 0,271 CC. Das Verhältniß beider Werthe $\frac{0,227}{0,271} = 0,8382$ ist, wenn die Dichte des Ozons = 1,658 gesetzt wird, nahezu gleich dem umgekehrten Verhältniß der Quadratwurzeln aus der Dichte beider Gase : $\sqrt{1,658} : \sqrt{2,44} = 0,8243$. Da dieses Verhältniß sich bei der etwas längeren Dauer der Versuche der Einheit nähern mußte, so schließt Soret, daß die Dichte des Ozons in der That = 1,658, d. h. gleich der anderthalbfachen Dichte des gewöhnlichen Sauerstoffs ist.

C. Hoffmann (1) hat das Mengenverhältniß bestimmt, in welchem Ozon und Antozon (letzteres im Wasserstoffhyperoxyd) bei der Electrolyse des Wassers unter günstigen Bedingungen gleichzeitig auftreten. Der von ihm angewendete Apparat bestand aus einer Thonzelle, welche das angesäuerte Wasser enthielt und in ein weiteres Gefäß mit Kupfervitriollösung tauchte; in das angesäuerte Wasser war eine Kältemischung gestellt, um die Erwärmung der Flüssigkeit durch den von 6 Grove'schen Elementen gelieferten Strom zu verhindern. Als positiver Pol diente

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 607; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 316.

eine feine Platinspitze, als negativer ein Kupferblech. Der entwickelte ozonhaltige Sauerstoff wurde mittelst einer auf der Thonzelle befestigten tubulirten Glocke und eines Aspirators in Jodkaliumlösung geleitet. Die Bestimmung des hier ausgeschiedenen Jods und die jodometrische Bestimmung des in der Thonzelle enthaltenen Wasserstoffhyperoxyds ergab für die gleichzeitig gebildeten Mengen von Ozon und Antozon die folgenden Werthe :

			Gefundenes	
			Ozon	Antozon
			(im Wasserstoffhyperoxyd)	
			in Milligrm.	
Electrolysirte Flüssigkeit vom spec. Gew.				
Reines Wasser	1,00		Spur	0,0
40 Vol. Wasser, 1 Vol. SO_2 , HO	1,02		0,04	0,12
20 " " " "	1,055		0,28	0,24
15 " " " "	1,07		0,32	0,84
10 " " " "	1,11		0,36	1,28
8 " " " "	1,12		0,36	2,04
6 " " " "	1,15		0,40	2,52
5 " " " "	1,19		0,44	2,68
4 " " " "	1,22		0,40	4,28
3 " " " "	1,27		0,28	6,00

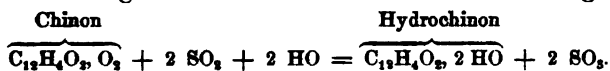
Die Menge des Ozons nimmt demnach mit der Concentration der Säure bis zu einem gewissen Punkte zu und erreicht bei dem Verhältniß von 1 Vol. Schwefelsäurehydrat und 5 Vol. Wasser ein Maximum, während die Bildung des Antozons viel reichlicher und ohne ein solches Maximum erfolgt. Nur bei der Mischung vom sp. Gew. 1,055 sind die Mengen des Ozons und Antozons nahezu äquivalent. Da Hoffmann noch feststellte, daß die verdünnte Säure kein Ozon zurückhält, und daß bei dem Einleiten von ozonhaltigem Sauerstoff in die verdünnte, mit Wasserstoffhyperoxyd beladene Säure weder das Ozon noch das Wasserstoffhyperoxyd verschwindet, so erhält durch diese Versuche die Annahme einer Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in äquivalente Mengen zweier gegensätzlichen Componenten keine Stütze.

Ozonide.

Schönbein (1) hat weitere Mittheilungen über Ozonide gemacht. S. g. ozonisirtes (nach Schönbein antozonhaltiges) Terpentinöl giebt bei dem Schütteln mit dem mehrfachen Volum Wasser, das 2 pC. Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält, die Hälfte seines activen Sauerstoffs (\oplus) an dieses unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ab; die rückständige Hälfte wird zwar von angesäuertem Wasser nicht aufgenommen, läßt sich aber auf schweflige Säure, Eisenoxydulsalze, Bleioxyd (im Bleiessig), Indigo und andere oxydirbare Substanzen übertragen. Reines Wasser nimmt das Antozon aus dem Wasser viel schwieriger und nur bei längerem Schütteln auf, wahrscheinlich durch Vermittelung der gebildeten Ameisensäure. Andere Kohlenwasserstoffe (Wachholderöl, Lavendelöl, Benzol, Petroleum) zeigen ein ähnliches Verhalten; es läßt sich daher ihr Gehalt an activem Sauerstoff durch Schütteln mit angesäuertem Wasser, unter Zusatz von Chromsäure und Aether, durch die blaue Färbung des letzteren nachweisen. Fette Oele geben dagegen, selbst wenn sie erhebliche Mengen von activem Sauerstoff enthalten, keine Spur davon an angesäuertes Wasser ab, wie sie auch in Berührung mit Wasser der Luft ausgesetzt die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht veranlassen. Im Maximum nahm bei Schönbein's Versuchen Terpentinöl 5,2 pC. activen Sauerstoff auf, was nach Abrechnung des gebildeten (etwa 5 pC. betragenden) Harzes einem Aequivalent Sauerstoff (\oplus) auf ein Molecul Terpentinöl ($C_{10}H_{16}$) entspricht. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich der Antozongehalt dieser Verbindung nur langsam, in höherer Temperatur dagegen sehr rasch; gleichwohl bleibt ein kleiner Theil derselben auch bei der Destillation unverändert. Es ergab z. B. die Destillation eines

(1) J. pr. Chem. CII, 145, 155, 164; Zeitschr. Chem. 1868, 155, 187.

Oeles, das 3,5 pC. Antozon enthielt, ein Destillat mit 0,5 pC., im Rückstand konnte kein Antozon mehr nachgewiesen werden (die entstandenen Oxydationsproducte wurden nicht untersucht). — So wie die Camphene den gewöhnlichen Sauerstoff zu spalten und das Antozon festzuhalten vermögen, so besitzen andere organische Substanzen die Fähigkeit, das Ozon zu binden. Als Beispiele solcher organischen Ozonide führt Schönbein an: 1) die gebläute Guajactinctur (1); 2) das Chinon, sofern die oxydirenden Wirkungen, die dasselbe beim Uebergang in Hydrochinon zeigt die Annahme zulassen, daß ein Theil seines Sauerstoffgehaltes in der Form von Ozon vorhanden ist. Für die Oxydation der schwefligen Säure durch Chinon bei Gegenwart von Wasser giebt Schönbein z. B. die Gleichung:



3) die Verbindungen des Cyanins mit Ozon (2) und 4) jene des ölbildenden Gases mit Ozon. Das Verhalten dieser Ozonide gegen oxydirbare Substanzen hat der genannte Forscher in derselben Abhandlung näher beschrieben.

Schönbein (3) hat ferner gefunden, daß wasserfreier Weingeist, in welchem Kohlenwasserstoffe (Terpentinöl, Petroleum), Harze oder Campher gelöst sind, in Berührung mit Sauerstoff unter dem Einfluß des Lichtes rasch erhebliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd bildet, während

(1) Schönbein (J. pr. Chem. CII, 164; Zeitschr. Chem. 1868, 188; N. Repert. Pharm. XVII, 306) macht darauf aufmerksam, daß die Guajacharzinctur die Fähigkeit, durch Ozon und Ozonide gebläut zu werden, im Sonnenlicht auch bei Luftabschluß schnell verliert und daß sie sich im zerstreuten Lichte durch Aufnahme von Sauerstoff und wie es scheint von Wasserstoffhyperoxyd verändert. Sie kann daher nur in frisch bereitetem Zustande als Reagens auf Ozon und Ozonide, und in Verbindung mit Blutkörperchen auf Antozon und Antozonide angewendet werden. — (2) Jahresber. f. 1865, 423. — (3) J. pr. Chem. C, 469; N. Repert. Pharm. XVI, 321; Zeitschr. Chem. 1867, 606; Bull. soc. chim. [2] IX, 74.

dieses in reinem Alkohol nur langsam und in geringer Menge und in den reinen Kohlenwasserstoffen bei Ausschluss von Wasser nicht entsteht. Schönbein erklärt dieses Verhalten, über welches Er ausführliche Angaben macht, durch die Annahme der Mittheilung chemischer Thätigkeit.

Wasser-
stoff.
Wasser.

Um die Spuren von flüchtiger organischer Materie zu beseitigen, welche in dem ein- oder mehrere Male destillirten Wasser enthalten sind und welche — da die organische Substanz sich nach einigen Tagen freiwillig, unter allen Umständen aber sogleich bei Zusatz von wenig Salzsäure oder Salpetersäure in einen nicht flüchtigen Stoff verwandelt — verursachen, daß solches Wasser bei dem Abdampfen für sich oder mit Säuren einen verbrennlichen Rückstand hinterläßt, verfährt man nach Stas (1) zweckmäßig in folgender Weise. Man versetzt Quellwasser mit 4 bis 6 pC. einer kalt gesättigten geklärten Lösung von rohem mangans. Kali und überläßt die Mischung 24 Stunden der Ruhe. Man giebt sodann ein Liter der concentrirten Lösung des mangans. Kali's und (um die Zersetzung desselben bei dem Erhitzen im verdünnten Zustande zu vermeiden) eben so viel concentrirte Kalilauge in die Destillirblase, füllt diese zu $\frac{4}{5}$ mit dem vorbereiteten Wasser, erhitzt vorsichtig zum Sieden (im Anfang schäumt die Mischung stark) und sammelt das Destillat erst, wenn $\frac{1}{30}$ der ganzen Menge übergegangen ist. Bei Anwendung eines mit Diaphragmen versehenen Helmes wird nach diesem Verfahren aus Quellwasser durch einmalige Destillation vollkommen reines Wasser erhalten. Regenwasser liefert ein Destillat, welches Spuren von Ammoniak enthält und daher nochmals mit einigen Tausendtheilen sauren schwefels. Alkali's destillirt werden muß. Bezüglich weiterer Angaben von Stas über diesen Gegenstand ist auf die Originalmittheilung zu ver-

(1) In der 8. 15 angeführten Schrift, 110; Zeitschr. anal. Chem. VI, 417; Dingl. pol. J. CLXXXV, 225; Chem. News XV, 204.

weisen. — Ueber die Electrolyse des Wassers s. S 130; über die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd auch S. 132.

Nach Versuchen von J. Kolb (1) sind die wasserfreien Alkalien und alkalischen Erden eben so wenig als ihre trockenen Hydrate fähig trockene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur zu absorbiren; geschmolzenes Kali- und Natronhydrat ändern nach Ihm ihr Gewicht selbst nach monatelangem Verweilen in trockener Kohlensäure nicht. Nur wenn entweder die Kohlensäure Feuchtigkeit enthält oder wenn die Hydrate angefeuchtet sind, erfolgt Absorption, und zwar um so schneller, je löslicher die angewendete Base ist. Kolb schließt daher, daß die Kohlensäure immer durch Lösungen absorbirt wird und daß für die Absorption das Wasser als Lösungsmittel unentbehrlich ist. Die bekannte und analytisch verwerthete Thatsache, daß geglühter Natronkalk die vollkommen trockene Kohlensäure mit Leichtigkeit aufnimmt, scheint aber mit Seinen Angaben nicht im Einklang zu stehen.

R. Wagner (2) hat die Löslichkeit einiger kohlens. Salze in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck mit folgenden Resultaten bestimmt. Gefällter kohlens. Baryt löst sich unter einem Druck von 4 bis 6 Atmosphären in 132,3 Th. mit Kohlensäure gesättigten Wassers und erhält sich auch unter gewöhnlichem Druck in dieser Lösung. Bei freiwilligem Verdunsten derselben scheidet sich ein Gemenge von amorphem und krystallinischem kohlens. Baryt als schwerer Niederschlag ab; in der Siedehitze fällt aller Baryt als krystallinisches kohlens. Salz aus. Dieses letztere scheint daher in Wasser unlöslich zu sein. Ein festes doppelt- oder an-

Kohlen-
stoff.
Kohlensäure.

Kohlensäure
Salze.

(1) Compt. rend. LXIV, 861; Bull. soc. chim. [2] VIII, 166; J. pharm. [4] V, 444; J. pr. Chem. CII, 56; Zeitschr. Chem. 1867, 380; aus Bull. de la société industr. de Mulhouse XXXVII, 414 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 404. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 167; J. pr. Chem. CII, 233; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 50; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 310; Bull. soc. chim. [2] IX, 307.

Kohlensaure
Salze.

derthalb-kohlens. Salz konnte Wagner nicht erhalten; fällt man verdünnte Lösungen von Chlorbaryum mit andert-halb-kohlens. Natron, so entsteht ein Niederschlag von einfach-kohlens. Salz, während doppelt-kohlens. Salz in Lösung bleibt und in dieser schon bei sehr langsamem Erhitzen zersetzt wird. *Kohlens. Magnesia* erfordert zur Lösung (nach den Erfahrungen des Fabrikanten Merkel, welche Wagner mittheilt) bei 5° unter einem Kohlen-säuredruck von

Atmosphären	1	2	3	4	5	6
Th. Wasser	761	744	134	110,7	110	76

Bei anderen Temperaturen bleibt die Löslichkeit der Absorbirbarkeit der Kohlensäure durch Wasser proportional. *Kohlens. Eisenoxydul* (Spatheisenstein) giebt unter denselben Bedingungen wie das Barytsalz eine farblose Lösung, welche in 1381 Th. einen Theil des neutralen kohlens. Salzes enthält und in der Siedehitze einen schwarzen amorphen Niederschlag abscheidet. Die in gleicher Weise bereitete Lösung des gefällten basisch *kohlens. Zinkoxyds* enthält in 189 Th. einen Theil neutrales kohlens. Salz; sie trübt sich bei gewöhnlichem Druck und scheidet sowohl bei freiwilligem Verdunsten als in der Siedehitze amorphes basisches Salz ab. Die grünliche, unter vier bis sechs Atmosphären Druck bereitete kohlens. Lösung des gefällten basisch *kohlens. Kupferoxyds* enthält in 4690 Th. einen Theil des neutralen Salzes und giebt in der Siedehitze ebenfalls einen Niederschlag von amorphem basischem Salz; der von dem kohlens. Wasser nicht gelöste Antheil bleibt als grünes krystallinisches (Malachit-) Pulver zurück. Gefälltes basisch *kohlens. Manganoxydul* und basisch *kohlens. Bleioxyd* in der Form von Bleiweiß sind bei gleicher Behandlung nur spurweise, durch Fällung mit kohlens. Natron dargestelltes kohlens. Blei dagegen erheblich löslich. 1000 Th. dieser Lösung enthalten 0,5 Th. des neutralen Bleicarbonates.

B. o. r.

Das von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville

beschriebene sogenannte graphitartige Bor (1) ist nach einer neueren Untersuchung derselben Forscher (2) eine bestimmte Verbindung von Bor mit Aluminium, deren Zusammensetzung am nächsten der Formel AlB_2 entspricht.

Bor.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Al	54,91	54,02	55,46
B ₂	45,09	45,98	44,54

Sie scheint sich bei dem Schmelzen von Aluminium mit amorphem Bor oder mit Borsäure besonders dann zu bilden, wenn man nicht sehr starke und nicht anhaltende Hitze anwendet; auch entsteht sie, wenn Aluminium im Chlorbordampf geschmolzen erhalten wird. Die dünnen sechseckigen, blaß kupferfarbenen, vollkommen undurchsichtigen und stark metallglänzenden Tafeln dieses Boraluminiums gehören nach Miller's Bestimmung (3) eben so wie die Krystalle des reinen (kohlenstoffhaltigen) Bors wahrscheinlich dem monoklinometrischen System an. An der Luft zum Glühen erhitzt läuft es stahlfarben an ohne zu verbrennen, in Chlorgas verbrennt es dagegen unter glänzender Lichterscheinung zu Chloraluminium und Chlorbor. Von mäßig starker Salpetersäure wird es leicht, von concentrirter heißer Salzsäure und von Natronlauge nur langsam unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

F. P. Le Roux (4) hat an einigen geschmolzenen bors-

Bors. Salze.

(1) Jahresber. f. 1856, 277; f. 1857, 86. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 268; J. pr. Chem. CI, 127; Zeitschr. Chem. 1867, 68; Zeitschr. anal. Chem. VI, 225; Chem. Centr. 1867, 591; Compt. rend. LXIV, 19; Instit. 1867, 17; 1868, 223; Bull. soc. chim. [2] VII, 390; N. Arch. ph. nat. XXVIII, 175. — (3) Phil. Mag. [4] XXXI, 397; vgl. Jahresber. f. 1857, 88 ff. — (4) Compt. rend. LXIV, 126; Bull. soc. chim. [2] VII, 485; Zeitsch. Chem. 1867, 190.

Bors. Salze. liches, durchsichtiges, leichtes aber festes Glas (1); bei langsamer Abkühlung geht dagegen derselbe Fluß in eine porcellanartige, strahlig krystallinische Masse über. Dreifach-bors. Kupferoxydul nimmt bei rascher Abkühlung in den äußeren Schichten eine dunkle, im langsamer erkaltenden inneren Theil eine orangegelbe Farbe an. Zweifach-bors. Kupferoxydul ist rasch abgekühlt citrongelb, langsam erkaltet orangegelb. Ein aus gleichen Theilen von dreifach-bors. Kupferoxydul, zweifach-bors. Antimonoxyd und neutralem bors. Bleioxyd zusammengesetzter Fluß erstarrt bei rascher Abkühlung zu einem schwarzen, fast undurchsichtigen Glase, das bei langsamem Anwärmen bis zum Erweichen Ockerfarbe annimmt. Die farblosen milchigen Gläser, welche bors. Zinnoxid enthalten, färben sich beim Aufbewahren auch bei Ausschluss des Lichtes nach einigen Monaten schwarz. Le Roux schließt aus diesem Verhalten, daß die Farbe der Körper mehr von ihrer Molecular-structur, als von ihrer chemischen Natur abhängig ist (2).

Phosphor. G. Lemoine (3) hat, wie Hittorf (4) die Bedingungen für die Bildung der verschiedenen Modificationen des Phosphors zu untersuchen begonnen und über einzelne seiner Ergebnisse eine vorläufige Mittheilung gemacht. Er bestätigt, daß die Umwandlung des rothen Phosphors in gewöhnlichen unter dem atmosphärischen Druck auch bei Temperaturen, welche bedeutend über 290° liegen, nur sehr langsam erfolgt: aus einem Gemenge von rothem Phosphor und Phosphortrisulfid (P_3S_3 , Siedep. 410 bis 420°) konnte die ganze Menge des Sulfides ohne merkliche Destillation von Phosphor verflüchtigt werden. Er fand ferner die Menge des amorphen Phosphors, welche sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickgas in gewöhnlichen

(1) Für diesen glasigen Zustand schlägt Le Roux die Bezeichnung „Parafusion“ vor. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 775; f. 1866, 195. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 71; Chem. Centr. 1868, 286. — (4) Jahresber. f. 1865, 127.

umwandelt, von dem Drucke des indifferenten Gases unabhängig. Der käufliche amorphe Phosphor wurde zu diesen Versuchen wiederholt mit kochendem Schwefelkohlenstoff erschöpft, bei 200° getrocknet, mit Wasser ausgelaugt, abermals im Kohlensäurestrom getrocknet und nun ein bestimmtes Gewicht desselben in einen mit Kohlensäure gefüllten Ballon eingetragen und in demselben nochmals auf 250° erhitzt. Der Ballon wurde sodann luftleer gemacht, mit trockenem Stickgas gefüllt und nachdem der Druck und die Temperatur bestimmt waren, zugeschmolzen und in einem Bade von Schwefeldampf (447° C.) acht Stunden lang erhitzt. Die Bestimmung des gebildeten gewöhnlichen Phosphors geschah, nachdem der Ballon in warmem Wasser rasch abgekühlt war, durch Öffnen über Schwefelkohlenstoff und Auflösen in diesem Menstruum. Es ergab sich bei diesen Versuchen, daß die Menge des gebildeten gewöhnlichen Phosphors ungefähr dieselbe war, mochte der Druck des Stickgases zwischen 0,5 und 0,10 oder 0,9 bis 1 Atmosphäre betragen. Dagegen verminderte sich die Menge desselben, wenn bei gleicher Capacität des Ballons kleinere Mengen des rothen Phosphors angewandt wurden. Von 1,136 des letzteren blieb z. B. nach achtstündigem Erhitzen in einem Ballon von 621 CC. Capacität mehr als der vierte Theil unverändert zurück.

Phosphor.

G. Gustavson (1) hat die Einwirkung des Broms und Jods auf phosphorige Säure untersucht (2). Erhitzt man ein Molekül krystallisirter phosphoriger Säure mit einem Molekül Brom im geschlossenen Rohr auf 100° und unterstützt man die Einwirkung durch öfteres Umschütteln, so werden die anfänglich sichtbaren beiden Schichten, von welchen die untere aus Brom, die obere aus geschmolzener phosphoriger Säure besteht, in kurzer Zeit in der Weise verändert, daß sich am Boden der Röhre eine dickflüssige

Phosphorige
Säure.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XI, 299; J. pr. Chem. CI, 128; Zeitschr. Chem. 1867, 382; Chem. Centr. 1867, 350; Bull. soc. chim. [2] VIII, 29. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1863, 374.

phosphorige
Säure.

Substanz und darüber eine leichtbewegliche Flüssigkeit von der Farbe des Broms ansammelt. Die letztere, aus verdichteter Bromwasserstoffsäure mit Brom bestehend, entweicht beim Oeffnen der Röhre; die dickflüssige Substanz ist Metaphosphorsäure, gebildet nach der Gleichung $\text{PH}_3\text{O}_3 + \text{Br}_2 = \text{PHO}_3 + 2\text{HBr}$. Bei Anwendung von drei Mol. Brom auf vier Mol. phosphorige Säure bilden sich bei gleicher Behandlung drei Schichten: eine obere leichtbewegliche und durchsichtige von Bromwasserstoff, eine mittlere trübe und dickflüssige von gewöhnlicher Phosphorsäure und eine untere gelbliche von Dreifach-Bromphosphor, gemengt mit Bromwasserstoff; durch Umschütteln vereinigt sich die obere Schichte mit der unteren, so daß die Phosphorsäure oben aufschwimmt. Aus dem Mengenverhältniß der einzelnen Producte ergab sich die Umsetzungs-
gleichung:



Die Einwirkung des Jods auf phosphorige Säure ist der des Broms nicht ganz analog; bei kleinerem Mengenverhältniß desselben lassen sich unter den Producten Dreifach-Jodphosphor und Metaphosphorsäure nachweisen. Beträgt das Jod mehr als ein Mol. auf zwei Mol. phosphoriger Säure, so bleibt auch nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade noch unangegriffenes Jod zurück. Bei einem Mol. Jod auf vier Mol. phosphoriger Säure verschwindet das Jod unter Bildung von Phosphorsäure, Zweifach-Jodphosphor und Phosphoniumjodür (PH_4J), welches zum Theil im oberen Raum der Röhre in Würfeln krystallisirt, zum Theil sich in der Flüssigkeit in dendritischen Bildungen, gemengt mit den röthlichen Krystallen des Jodphosphors, abscheidet. Die Umsetzung entspricht der Gleichung $8 \text{PH}_3\text{O}_3 + 5 \text{J} = 6 \text{PH}_3\text{O}_4 + 2 \text{HJ} + \text{PH}_4\text{J} + \text{PJ}_2$.

O. Ordinaire (1), welcher sich mit demselben Ge-

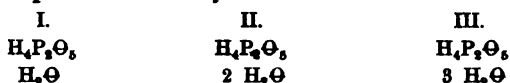
(1) Compt. rend. LXIV, 363; J. pr. Chem. C, 505; Zeitschr. Chem. 1867, 222.

genstand beschäftigt hat, giebt in einer vorläufigen Notiz an, durch Erhitzen von einem Mol. phosphoriger Säure und zwei Mol. Brom im geschlossenen Rohr neben Bromwasserstoff einen in Nadeln krystallisirten sehr zerfließlichen, in Aether unlöslichen Körper erhalten zu haben, welchen Er als monobromphosphorige Säure betrachtet. Durch Wasser wird diese Substanz in der Siedehitze unter Bildung einer neuen gallertigen Säure zerlegt. Trocken es Chlorgas soll bei 100° auf phosphorige Säure in analoger Weise einwirken. Das Auftreten von Phosphorsäure beobachtete Ordinaire in beiden Fällen nicht.

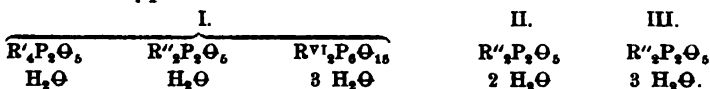
Rammelsberg (1) hat Seine Untersuchungen über Phosphorige Salze. die phosphorigsauren Salze zum Abschlufs gebracht und die Resultate in ausführlicherer Fassung und mit theilweiser Berichtigung der früheren Mittheilung (2) veröffentlicht. Durch das Gesamtergebnis desselben ist die Angabe von Berzelius und Rose, daß die verschiedenen phosphorigen Salze verschiedene Mengen von chemisch gebundenem Wasser (oder dessen Elementen) enthalten, gegenüber jener von Wurtz, wonach der Wassergehalt aller trockenen phosphorigen Salze gleich sein und ein Atom betragen sollte, bestätigt. Gleichwohl hält Rammelsberg es für unzulässig, aus der Existenz der Salze $\text{H}\ddot{\text{R}}\text{P}\Theta_3 (= \text{H}_2\ddot{\text{R}}_2\text{P}_2\Theta_6)$ und $\text{H}_4\ddot{\text{R}}_2\text{P}_2\Theta_7$ auf die Existenz zweier verschiedenen phosphorigen Säuren $\text{H}_4\text{P}_2\Theta_6$ und $\text{H}_6\text{P}_2\Theta_7$ zu schließen, oder aus dem Austritt von Wasserstoff bei dem Erhitzen der krystallisirten Säure und der phosphorigen Salze zu folgern, daß dasselbe in ihnen nicht in der Form von Wasser existirt. Er betrachtet vielmehr die Annahme als den Thatsachen am Besten entsprechend, daß sowohl die krystallisirte phosphorige Säure als die phosphorigen Salze fertig gebildetes Wasser enthalten, welches fester als in anderen Hydraten gebunden

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 263, 359; CXXXII, 481; im Ausz. Berl. acad. Ber. 1867, 211; J. pr. Chem. CI, 184; Instit. 1867, 359; kurze Notiz in Zeitschr. Chem. 1867, 700. — (2) Jahresber. f. 1866, 115.

Phosphorige Salze. ist und erst bei Temperaturen über 200° austritt, indem seine Elemente an der Zersetzung der Säure Theil nehmen. Als phosphorige Säure bezeichnet Rammelsberg die Gruppe $H_4P_2O_5$, in welcher die vier Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind. Diese vierbasische Säure ist bis jetzt nicht für sich dargestellt, da das krystallisirte Hydrat $H_4P_2O_5 \cdot H_2O$, bei dem Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt. Die normalen phosphorigen Salze entsprechen den Hydraten

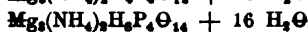
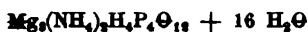


und ordnen sich nach der Natur der vorhandenen Metalle in die Gruppen



Von den auf die einzelnen Salze bezüglichen Resultaten Rammelsberg's führen wir zur Ergänzung des früheren Berichtes noch die folgenden an. *Phosphorige Magnesia* wird aus der mit kohlens. Natron nahezu neutralisirten Lösung des Phosphortrichlorids durch schwefels. Magnesia in der Siedehitze als weißer, zuweilen krystallinischer Niederschlag gefällt (in der Kälte erfolgt keine Fällung und der in der Hitze gebildete Niederschlag löst sich in der erkaltenden Flüssigkeit wieder auf); sie wird ferner durch Sättigen der phosphorigen Säure mit kohlens. Magnesia in der Siedehitze erhalten. Der Niederschlag bildet, wenn er in verdünnten Flüssigkeiten entstanden und mit denselben längere Zeit in Berührung geblieben ist, deutliche kleine Krystalle von der Formel $Mg_2H_4P_2O_7 + 12 H_2O$; im amorphen Zustande, wie er gewöhnlich erhalten wird, ist sein Wassergehalt geringer. An der Luft und über Schwefelsäure verwittern die Krystalle unter Verlust von 7 Mol. Wasser zu dem Salze $Mg_2H_4P_2O_7 + 5 H_2O$, welches zuweilen schon bei der Fällung entsteht und in diesem Falle über Schwefelsäure noch die Hälfte seines Wassergehaltes verliert. Unter

nicht näher ermittelten Bedingungen erhielt Rammels-^{Phosphorigs. Gelse.}berg ferner zuweilen Salze von der Zusammensetzung $\text{MgHP}\Theta_3 + 4\text{H}_2\Theta$ und $\text{MgH}_3\text{P}\Theta_4$ mit schwankendem Krystallwassergehalt. Für die *phosphorigs. Ammoniakmagnesia* läßt Derselbe es jetzt dahin gestellt, welcher der beiden Formeln



ihre Zusammensetzung entspricht. *Phosphorigs. Nickeloxydul*, $\text{Ni}_2\text{H}_4\text{P}_2\Theta_7 + 6\text{H}_2\Theta$, wird durch Eintragen von kohlen. Salz in die nahezu mit kohlen. Natron neutralisirte wässerige Lösung des Phosphortrichlorids und Erhitzen zum Sieden als grüner Niederschlag gefällt. Es verliert die Hälfte seines Krystallwassers über Schwefelsäure, den Rest bei 250° . Das in gleicher Weise darzustellende *phosphorigs. Kobaltoxydul*, $\text{CoHP}\Theta_3 + 2\text{H}_2\Theta$, verliert ebenfalls die Hälfte seines Krystallwassers über Schwefelsäure. *Phosphorigs. Manganoxydul*, $\text{MnHP}\Theta_3 + \text{H}_2\Theta$, fällt als röthlich-weißer Niederschlag, wenn die Lösung des Phosphortrichlorids mit essigs. Manganoxydul versetzt und mit Ammoniak neutralisirt wird, oder wenn man dieselbe mit kohlen. Manganoxydul nahezu sättigt und kohlen. Natron bis zur Fällung zufügt, ohne die saure Reaction aufzuheben. Ueber Schwefelsäure geht es in das Salz $3\text{MnHP}\Theta_3 + 2\text{H}_2\Theta$ über. *Phosphorigs. Zinkoxyd*, $2\text{ZnHP}\Theta_3 + 5\text{H}_2\Theta$, wird wie das Magnesiasalz dargestellt, mit dem es die Eigenschaft theilt, in der Kälte leichter löslich zu sein als in der Wärme. Es bleibt über Schwefelsäure unverändert, geht bei 100° bis 120° in das Salz $\text{ZnHP}\Theta_3 + 2\text{H}_2\Theta$ über und verliert den Rest des Krystallwassers bei 250° . Das wasserfreie Salz, $\text{ZnHP}\Theta_3$, wird auch durch Auflösen des gewässerten Salzes in freier Säure und freiwillige Verdunstung erhalten. Für einzelne scheinbar in gleicher Weise dargestellte Präparate fand Rammelsberg eine abweichende (z. B. der Formel $\text{Zn}_2\text{H}_4\text{P}_2\Theta_7 + 3\text{H}_2\Theta$ entsprechende) Zusammensetzung. Das *phosphorigs. Bleioxyd* hat über Schwefelsäure

Phosphorige.
Salze.

getrocknet die Formel $\text{PbHP}\Theta_3$; das *phosphorigs. Kupferoxyd*, $\text{CuHP}\Theta_3 + 2 \text{H}_2\Theta$, wird schon bei 120° theilweise reducirt. Bezüglich des Verhaltens, welches die einzelnen trockenen Salze bei stärkerem Erhitzen zeigen, verweisen wir auf die Abhandlung. Die geringen Mengen von Phosphor, welche in der Regel dabei neben wenig Phosphorwasserstoff frei werden, leitet Rammelsberg jetzt von der Einwirkung des Wasserstoffs auf das zuerst entstandene pyrophosphors. Salz ab; die bei der Abkühlung erfolgende Bräunung von dem Zutritt der Luft und der dadurch veranlaßten Oxydation des Phosphormetalls. — Von sauren phosphorigs. Salzen beschreibt Rammelsberg die folgenden. *Saurer phosphorigs. Baryt*. Löst man das normale Salz in der nöthigen Menge von freier phosphoriger Säure, so liefert die Lösung durch freiwillige Verdunstung strahlig gruppirte weiße seideglänzende Nadeln des *zwei- und einhalbfachs. sauren Salzes*, $[2 \text{BaHP}\Theta_3, 3 \text{H}_3\text{P}\Theta_3] + 2 \text{H}_2\Theta$. Aus einer Lösung von einem Mol. des normalen Salzes in etwas mehr als zwei Mol. phosphoriger Säure krystallisirt nicht das zweifachs., sondern das *anderthalbfachs. Salz*, $[2 \text{BaHP}\Theta_3, \text{H}_3\text{P}\Theta_3] + 8 \text{H}_2\Theta$ (1). Es schmilzt in der Hitze und entwickelt bei 250° Phosphorwasserstoff. Das *zweifachs. Salz* krystallisirt aus der wässerigen Lösung der beiden vorhergehenden Salze beim Verdunsten über Schwefelsäure mit einem der Formel $\text{BaH}_4\text{P}_2\Theta_6 + 2 \text{H}_2\Theta$ entsprechenden Wassergehalt; Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung dieses letzteren nicht ein saures Salz, wie Rose annahm, sondern das normale. *Saures phosphorigs. Zinkoxyd*. Durch Auflösen des neutralen Salzes in phosphoriger Säure erhielt Rammelsberg verschiedene krystallisirte Verbindungen, welche den Formeln $\text{Zn}_2\text{H}_5\text{P}_3\Theta_9 + \text{H}_2\Theta$; $\text{Zn}_3\text{H}_3\text{P}_5\Theta_{15} + \text{H}_2\Theta$;

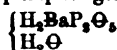
(1) Rammelsberg giebt an, daß sich bei Anwendung von nur zwei Mol. Säure das normale Salz nicht vollständig löst; hiernach ist aber ein Unterschied in den Bedingungen für die Bildung der beiden Salze aus Seinen Angaben nicht ersichtlich.

$\text{Zn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15}$ entsprechen. *Vierdrüttelfach phosphorigs.* Phosphorigs. Masse.
Uranoxyd, $\text{Ur}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2(\text{UO})_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, wird durch Eintragen von frisch gefälltem Uranoxydammoniak in die wässrige Lösung des Phosphorchlorürs als allmählig entstehender gelber Niederschlag erhalten, der an der Luft zu durchscheinenden harten Stücken eintrocknet. — Die Constitution der Aether der phosphorigen Säure interpretirt Rammelsberg jetzt im Anschluß an die der sauren Salze durch folgende Formeln :

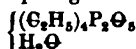
Phosphorige Säure



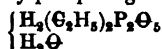
Saurer phosphorigs. Baryt



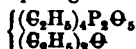
Phosphorigs. Aethyl



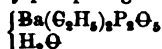
Aethylphosphorige Säure



Phosphorigs. Triäthyl*)



Aethylphosphorigs. Baryt



*) Jahresber. f. 1864, 562.

Am Schlusse Seiner Abhandlung giebt Rammelsberg noch eine Zusammenstellung der Formeln sämtlicher jetzt bekannten phosphorigs. Salze, auf die wir hiermit verweisen.

In sogenannter reiner glasiger Phosphorsäure des Handels fand E. Brescius (1) 15,3 pC. Natron. Er bestätigt, daß die wirklich reine Phosphorsäure nur eine weiche und klebrige Masse liefert.

Nach W. Skey (2) verbindet sich Phosphorsäure sowohl mit Kieselsäure als mit Wolframsäure. Schmilzt man Quarz oder ein Silicat mit kohlen. Alkali unter Zusatz von phosphors. Natron, zersetzt man die Schmelze in der üblichen Weise und wäscht man den Kieselsäurerückstand bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaction im Waschwasser aus, so ist in diesem Rückstand noch Phosphorsäure enthalten, welche durch Digestion mit Ammoniak,

Phosphorsäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 187. — (2) Chem. News XVI, 187; Zeitschr. Chem. 1868, 90.

Fällen der Lösung mit Magnesiamischung und Behandeln des gallertigen Niederschlages mit Essigsäure (wobei kiesel. Magnesia zurückbleibt) ausgezogen werden kann. Die essigs. Lösung giebt mit Ammoniak einen krystallinischen weissen, mit einer salpeters. Molybdänsäurelösung einen krystallinischen gelben Niederschlag (1). Bei der analytischen Abscheidung der Kieselsäure aus phosphorsäurehaltigen Silicaten müßte in Folge dieses Verhaltens stets phosphorsäurehaltige Kieselsäure zurückbleiben. Die natürliche Kieselsäure (Quarz, Feuerstein) enthält nach Skey ebenfalls kleine Mengen von Phosphorsäure. — Bezüglich der Wolframsäure giebt Derselbe nur an, daß diese sich in saurer Lösung mit Phosphorsäure verbinde und daß die unlösliche Verbindung auch in der Siedehitze farblos bleibe (2).

Pyrophosphorsäure.

J. H. Gladstone (3) hat weitere Beiträge zur Geschichte der Pyrophosphorsäure geliefert. Setzt man zu einer Auflösung von pyrophosphors. Natron Eisenchlorid, so wird der entstehende weisse Niederschlag so lange wieder gelöst, bis auf ein Mol. des pyrophosphors. Salzes, $P_2Na_4O_7$, zwei Aeq. Eisenchlorid, $FeCl$ ($Fe = 18,66$), angewandt wurden. Bei weiterem Zusatz wird der Niederschlag bleibend und mit vier Aeq. ist die Fällung vollständig, sie löst sich nur in einem grossen Ueberschuß von Eisenchlorid wieder auf. Gladstone bestätigt für dieses (bei 100° getrocknete) unlösliche Eisenoxydsalz die von Schwarzenberg (4) gefundene Zusammensetzung und legt demselben die Formel $P_2Fe_4O_7 + 3 H_2O$ bei ($= 2 Fe_2O_3, 3 PO_5 + 9 HO$); das lösliche Natron-Eisenoxyddoppelsalz liess sich von dem gleichzeitig gebildeten Chlornatrium durch Dia-

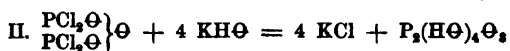
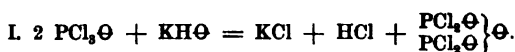
(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 575. — (2) Vgl. über das Verhalten der Phosphorsäure zu wolframs. Salzen Jahresber. f. 1860, 158. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 435; im Auszug J. pr. Chem. CII, 367; Zeitschr. Chem. 1867; Chem. Centr. 1868, 276; Bull. soc. chim. [2] IX, 205. — (4) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. III, 213.

lyse (wobei es gelatinirte) nicht in genügender Weise trennen; aus seiner Bildungsweise erschließt Gladstone die Formel $P_2Na_2Fe_2O_7$ (1). Kupferoxydsalze geben mit pyrophosphors. Natron in gleicher Weise einen im Ueberschuß des Natronsalzes mit tiefblauer Farbe löslichen grünen Niederschlag von der Formel $P_2Cu_4O_7 + 2 H_2O$; die Reindarstellung des Doppelsalzes gelang hier aber eben so wenig. Das Eisenoxydul-, Zinkoxyd-, Quecksilberoxydul-, Bleioxyd- und Silberoxydsalz sind in überschüssigem pyrophosphors. Natron ebenfalls löslich, das Quecksilberoxyd- und Chromoxydsalz dagegen unlöslich. Die normalen pyrophosphors. Salze der schweren Metalloxyde verändern sich beim Kochen mit Wasser oder neutralen Salzlösungen nicht; sie sind in verdünnten Säuren löslich und werden daher aus der Lösung in pyrophosphors. Natron durch Schwefelsäure zuerst gefällt, durch einen Ueberschuß derselben aber wieder gelöst. Einige derselben (das Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kupferoxyd- und Zinkoxydsalz, nicht aber das Bleioxyd-, Quecksilberoxydul- und Chromoxydsalz) werden aus dieser möglichst wenig freie Säure enthaltenden Lösung durch Erhitzen zwar mit der ursprünglichen Zusammensetzung, aber mit veränderten Eigenschaften gefällt; sie sind alsdann noch in Ammoniak, aber nicht mehr in pyrophosphors. Natron und eben so wenig in verdünnter Schwefelsäure oder in dem ursprünglich angewandten Metallsalz (Chlorid, Sulfat) löslich. Gladstone betrachtet diese abnormen Salze als allotropische Modificationen, welche für die freie Pyrophosphorsäure und die Salze der Alkalien nicht zu existiren scheinen, da das abnorme Kupfersalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wieder gewöhnliche Pyrophosphorsäure und das abnorme Eisenoxydsalz durch Zersetzung mit Kalilauge normales Alkalisalz liefert. Das Verhalten des Eisenoxydsalzes kann zur Nachweisung der Pyrophosphorsäure

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 258; ferner Jahresber. f. 1865, 262.

Pyrophosphorsäure.

benutzt werden. Man setzt der neutralen oder wenn nöthig mit möglichst wenig verdünnter kalter Schwefelsäure bereiteten Lösung einige Tropfen Eisenchlorid zu, löst den Niederschlag wieder in der kleinsten Menge Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden, wo bei Anwesenheit von Pyrophosphorsäure ein flockiger oder gallertiger weißer Niederschlag entsteht. — In der Existenz der Doppelsalze und der Zusammensetzung des Eisenoxydsalzes sieht Gladstone den Beweis dafür, daß die Pyrophosphorsäure mit der Formel $P_2H_4O_7$ als vierbasische Säure zu betrachten ist. Er macht ferner darauf aufmerksam, daß sie nicht bloß durch Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure oder ihrer Salze, sondern auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auf Phosphorsäureanhydrid nach der Gleichung $P_2O_5 + 4KH\Theta = P_2K_4O_7 + 2H_2\Theta$, und bei der Zersetzung von Phosphoroxychlorid mittelst einer mäßig concentrirten Kali- oder Ammoniaklösung, wahrscheinlich in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen :



gebildet wird. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserfreies Kali oder auf anderthalb-kohlens. Ammoniak scheint dagegen metaphosphorsaures Salz zu entstehen, nach der Gleichung $PCl_3\Theta + 2 K_2\Theta = 3 KCl + PK\Theta_3$.

Phosphoroxychlorid.

Menschutkin hatte (1) bei der Einwirkung von Brom auf die von Ihm entdeckte äthylphosphorige Säure das Phosphoroxybromchlorür, $P\Theta Cl_2 Br$, erhalten. Wichelhaus (2) hat nun durch die Einwirkung von Chlor das correspondirende Phosphoroxychlorchlorür, $P\Theta Cl_2 Cl$, dargestellt und mit dem Phosphoroxychlorid im spec. Gewicht

(1,66), Siedepunkt (110°) und den übrigen Eigenschaften identisch gefunden. Er schließt aus dieser synthetischen Bildungsweise, daß die Constitution des Phosphoroxychlorids und der Phosphorsäure den rationalen Formeln



Phosphoroxychlorid



Phosphorsäure

entspricht und die Phosphorsäure demnach als monoxyphosphorige Säure zu betrachten ist. Die Existenz einer di- und trioxyphosphorigen Säure und der correspondirenden Chlorverbindungen ist hiernach wahrscheinlich.

Die von Müller bei der Einwirkung von Schwefel- Schwefel. wasserstoff auf Oxalsäure erhaltene Modification des Schwefels (1) ist nach F. Sestini (2) nichts anderes als Schwefel in der eigenthümlichen Bläschenform, in welcher er auch bei rascher Verdichtung in der Luft auftritt. Sestini stellte denselben mit den von Müller beschriebenen Eigenschaften (3) durch Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre und Auffangen in kaltem Wasser dar und fand ihn unter dem Mikroskop im frischen Zustande aus weichen durchsichtigen, rundlichen oder verlängerten aneinander gereihten Kügelchen von ungefähr 0,02 MM. Durchmesser bestehend, welche nach etwa 10 Stunden ihre Durchsichtigkeit verloren. Die Masse wurde bei diesem Zeitpunkte brüchig und hinterließ bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 28,7 pC. unlöslichen Schwefel, also dieselbe Menge, welche auch die Schwefelblumen enthalten (4). Sestini empfiehlt diesen durch Verdichten der Dämpfe in Wasser dargestellten Schwefel statt der Schwefelblumen zum arzneilichen Gebrauch. — Berthelot (5) macht dagegen, indem Er an

(1) Jahresber. f. 1866, 118. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 195; Chem. Centr. 1867, 785; Zeitschr. Chem. 1867, 380. — (3) Das geringere, von Müller für den weichen Zustand gefundene spec. Gewicht (1,87) betrachtet Sestini als von der Porosität der Masse abhängig. — (4) Jahresber. f. 1858, 81. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 197; Chem. Centr. 1867, 786.

Schwefel. Seine eigenen Untersuchungen über die Modificationen des Schwefels (1) erinnert, darauf aufmerksam, daß der im Wasser und der in der Luft (bei Gegenwart von schwefliger Säure) verdichtete Schwefel nur im weichen elastischen Zustand identisch erscheinen, erhärtet aber sich durch den Gehalt an verschiedenartigem unlöslichem Schwefel unterscheiden.

Nach S. de Luca und Ubaldini (2) besteht der bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure in wässriger Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Pentathionsäure abgeschiedene Schwefel zum Theil aus der unlöslichen Modification, deren Verhältniß mit der Dauer des Contactes und den anderen Bedingungen des Versuchs variiert. Bei Anwendung von überschüssiger schwefliger Säure ist die unlösliche Modification vorwiegend.

**Schweflige
Säure.**

Nach Stas (3) zeigt die schweflige Säure in ihrem Verhalten wesentliche Unterschiede, je nachdem sie bei Abschluß des Lichtes oder im Lichte (selbst im diffusen) bereitet oder aufbewahrt worden ist. Die im Dunkeln durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohle, Holz oder Metalle, sowie die durch Verbrennen von Schwefel dargestellte Säure und deren wässrige Lösungen erzeugen in neutralen oder schwach sauren, nicht aber in stark angesäuerten Lösungen von schwefels. oder salpeters. Silber einen rein weißen Niederschlag von schwefligs. Silber, ohne die Lösung zu färben. Der Niederschlag bleibt im Dunkeln weiß, geht aber im Licht bei Ueberschuß von schwefliger Säure in ein Gemenge von schwefels. und metallischem Silber über. Solche Säure verwandelt ferner das chlor-, brom- und jodsaure Silber in Chlor-, Brom und Jodmetall, ohne Ausscheidung von Silber und ohne Bildung von Schwefelsilber.

(1) Jahresber. f. 1857, 109; f. 1858, 77 ff. — (2) Compt. rend. LXIV, 1200; Instit. 1867, 185; Bull. soc. chim. [2] VIII, 318; Dingl. pol. J. CLXXXV, 392; Zeitschr. Chem. 1867, 476; Phil. Mag. [4] XXXIV, 221. — (3) In der 8, 15 angeführten Schrift, 64.

Schweflige Säure, die dem Licht ausgesetzt war und in geringerem Grade auch solche, die durch Erhitzen von Mangansuperoxyd und Schwefel oder von Schwefel mit Schwefelsäure dargestellt ist, erzeugt in neutralen und in sauren Lösungen von salpeters. oder schwefels. Silber einen grauen Niederschlag, indem sich zugleich die überstehende Flüssigkeit gelb bis schwarz färbt und schließlich Schwefelsilber absetzt. Chlors., broms. und jods. Silber werden durch diese Modification der Säure auch bei vollständigem Abschlufs des Lichtes in Gemenge von Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Schwefelsilber verwandelt.

Boussingault (1) hat gezeigt, daß die schwefels. Salze der alkalischen Erden, der Magnesia und des Bleioxyds (2) in der Weißglühhitze mit Leichtigkeit zersetzt werden. Bei Anwendung von 0,5 bis 2 Grm. reichte $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen über dem Bunsen'schen Gasgebläse oder dem wirksameren Schlösing'schen Apparate (3) hin, um die Schwefelsäure vollkommen auszutreiben. Der Strontian und Baryt wurden bei diesen hohen Temperaturen theilweise verflüchtigt, ob als Oxyde oder — nach vorhergegangener Reduction durch die Feuerungsgase, welche den Platintiegel durchdrangen — als Metalle, läßt Boussingault dahingestellt (das Platin war bei dem Glühen des schwefels. Baryts stark angegriffen). Im offenen Tiegel erfolgte diese Verflüchtigung noch leichter: 0,237 Grm. schwefels. Baryt hinterließen nach 35 Minuten langem Erhitzen nur zwei Milligr.; bei einem anderen Versuch 0,252 Grm. schwefels. Salz, nach 30 Minuten langer Einwirkung von Eisenschmelzhitze sechs Milligrm. Rückstand, aus reinem

Schwefelsäure. Verhalten einiger schwefels. Salze beim Glühen.

(1) Compt. rend. LXIV, 1159; Instit. 1867, 186; Ann. ch. phys. [4] XII, 419; Bull. soc. chim. [2] VIII, 259; N. Arch. ph. nat. XXIX, 312; J. pharm. [4] VII, 112; J. pr. Chem. CII, 90. — (2) Bezüglich des schwefels. Bleioxyds vgl. die älteren Beobachtungen von Erdmann und Marchand J. pr. Chem. XXXI, 397; LXII, 381. — (3) Jahresber. f. 1865, 752.

Schwefel-
säure. Ver-
halten einiger
schwefels.
Salze beim
Glühen.

Baryt bestehend. Auch die schwefels. Alkalien, deren bekannte Flüchtigkeit Boussingault bestätigt, werden über dem Schlösing'schen Gasofen theilweise zersetzt, da bei unvollständiger Verflüchtigung der Rückstand freies Alkali enthält. Schwefels. Thalliumoxydul wurde im offenen Platintiegel bei Anwendung von 0,321 Grm. durch 20 Minuten langes Erhitzen über dem Gasgebläse vollständig verflüchtigt. — Schwefels. Strontian wird nach M. Darmstadt (1) auch bei niedrigeren Temperaturen in geringerem Grade zersetzt. Das durch Fällung dargestellte, reine und vorläufig über der Gaslampe bis zum Constantbleiben des Gewichtes erhitzte Präparat verlor bei anhaltendem (10 stündigem) Glühen im Windofen bis zu 7 pC., und nach 6 stündigem Erhitzen über einer Gaslampe mit sechs Brennern etwa 0,3 pC. Der Rückstand war im ersten Falle porös, gefrittet oder theilweise geschmolzen, und reagirte alkalisch, enthielt aber kein Schwefelstrontium.

Übersättigte
Lösungen der
isomorphen
schwefels.
Salze.

Lecoq de Boisbaudran (2) hat im Verfolg Seiner im Jahresber. f. 1866, S. 68 erwähnten Studien das Verhalten der übersättigten Lösungen der isomorphen Sulfate gegen die krystallisirten schwefels. Salze von verschiedenem Wassergehalt untersucht. Seine Beobachtungen, welche sich auf die schwefels. Salze des Kupfers, Kobalts, Nickels, Eisens, Zinks und der Magnesia beziehen, ergaben das Resultat, daß die übersättigten Lösungen dieser Salze bei successiver Berührung mit Krystallen der verschiedenen isomorphen Sulfate Krystallisationen bilden, welche mit dem berührenden Krystall in Form und Wassergehalt übereinstimmen (auch wenn die Temperatur der Lösung sehr von derjenigen abweicht, die für die Bildung solcher Krystalle sonst erforderlich ist) und in welche sich auch die vorher schon gebildeten verschiedenartigen Krystalle umwandeln. Eine übersättigte Lösung von schwefels. Kupferoxyd giebt

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 376. — (2) Compt. rend. LXV, 1249; Bull. soc. chim. [2] VIII, 3.

z. B. bei 15 bis 20° 1) wenn sie mit einem Bruchstück eines trüben Krystalls von schwefels. Nickeloxydul (aus $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ bestehend) berührt wird, quadratische Prismen und Octaëder, die die Zusammensetzung $\text{CuO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ haben, sich aber schon in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit verändern; hierauf 2) in Berührung mit einem gewöhnlichen Krystall von schwefels. Eisenoxydul monoklinometrische Krystalle von der Formel $\text{CuO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$, welche die vorher gebildeten quadratischen zum Verschwinden bringen, sich aber ebenfalls freiwillig leicht zersetzen; 3) die normalen triklinometrischen Krystalle ($\text{CuO}, \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$), welche die beiden vorhergehenden Formen absorbiren. Aehnlich verhalten sich die übersättigten Lösungen der übrigen Salze. Die verschiedenen Typen

$\text{RO}, \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$	$\text{RO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$	$\text{RO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$	$\text{RO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$
mit triklinometrischer	quadratischer	rhombischer	monoklinometrischer
			Krystallform

zeigen bei den genannten Salzen sehr verschiedene Beständigkeit; Lecoq de Boisbaudran konnte jedes derselben nur in drei Formen krystallisirt erhalten, die Salze $\text{CuO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ rhombisch kryst., $\text{CoO}, \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ triklinometrisch kryst. $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ quadratisch „ $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ „ „ $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ „ „ $\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ „ „

ließen sich nicht darstellen.

In einer zweiten Mittheilung (1) bespricht der genannte Forscher eingehend die Erscheinungen, welche in Lösungen eintreten, die gleichzeitig mehrere der angeführten schwefels. Salze in wechselnden Mengen enthalten. Aus Seinen Beobachtungen zieht Er den Schluss, daß in solchen Mischungen zweier Salze jedes einzelne seine eigenthümliche Krystallisationstendenz bewahrt. Ist die Menge des einen Salzes in der Lösung überwiegend, so bestimmt dasselbe die Krystallform des sich ausscheidenden Salzgemenges; sind die beiden Salze nicht in sehr verschiedenen Mengen

(1) Compt. rend. LXV, 111; Bull. soc. chim. [2] VIII, 65.

vorhanden, so entsteht die für jedes derselben beständigste und charakteristische Form mit gleicher Leichtigkeit, so daß durch gleichzeitige Berührung der Lösung mit Krystallen von verschiedenem Typus verschiedene Krystallisationen angeregt werden können. Bezüglich der einzelnen von Lecoq de Boisbaudran über die verschiedenen Salzlösungen gemachten Angaben müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Derselbe hofft, daß sich auf Grund dieser Thatsachen ein Verfahren zur qualitativen Analyse krystallisirter Salzgemenge (über Krystallwassergehalt und Krystallform der einzelnen Salze Aufschluß gebend) werde ausbilden lassen, indem man die Wirkung des Gemenges auf verschiedene übersättigte Lösungen untersuche.

Schwefelwasserstoff.

R. Böttger (1) machte Mittheilung über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf trockene Metallverbindungen. Läßt man das gewaschene feuchte Gas aus einer Glasröhre von einer Linie Durchmesser auf die trockene Substanz strömen, so verhält sich diese entweder indifferent (Kobalt-superoxyd, Mangansuperoxydhydrat, chroms. Thalliumoxydul, -Bleioxyd, chlors. Thalliumoxydul), oder sie wird unter mäßiger Erhitzung und Bildung von Schwefelmetall zersetzt (Baryum-superoxyd, Kupfersuperoxyd, Silberoxyd), oder sie entzündet das Gas augenblicklich (wasserfreies Mangan-, Blei-, Silbersuperoxyd, einige chlorigs., chlors. und jods. Salze, chroms. Kupferoxyd und -Wismuthoxyd, broms. Silberoxyd und Quecksilberoxydul). Andere, z. B. knalls. Silber, Acetylsilber, Jodstickstoff und mit Platinschwarz imprägnirte Schiefsbaumwolle explodiren in Berührung mit dem Gas mehr oder weniger heftig, ohne dasselbe zu entzünden. Acetylsilber-Ammoniak erglüht ohne Explosion und ohne Entzündung des Gases.

Lepage (2) empfiehlt statt des Schwefelwasserstoff-

(1) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1866/1867, S. 61; J. pr. Chem. CIII, 308. — (2) J. pharm. [4] V, 256; J. pr. Chem. CIII, 320; N. Rep. Pharm. XVI, 759; Chem. News XV, 218.

wassers mit Schwefelwasserstoff gesättigtes verdünntes Glycerin (gleiche Theile Glycerin und Wasser) anzuwenden. Eine solche Lösung enthält weniger Schwefelwasserstoff als die wässrige (im Verhältniß 6 : 10), soll aber sehr haltbar sein.

C. Than (1) hat das bis jetzt nicht bekannte Carbonylsulfid oder Kohlenoxysulfid, COS , dargestellt und über dessen Bildungsweise und Eigenschaften vorläufige Mittheilung gemacht. Es entsteht beim Durchleiten von Kohlenoxyd mit überschüssigem Schwefeldampf durch eine rothglühende Porcellanröhre, bleibt aber auf diesem Wege erhalten immer mit vielem Kohlenoxyd gemischt; in reinem Zustand wird es durch Zersetzung des Schwefelcyankaliums mit mäßig verdünnten Säuren gewonnen. Man trägt in eine erkaltete Mischung von 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser so viel Schwefelcyankalium ein, daß die Masse noch flüssig bleibt, und leitet das Gas, dessen sogleich beginnende Entwicklung man durch Abkühlung der Mischung mäßigt oder durch Erwärmung unterstützt, zur Abscheidung von Spuren von Blausäure, Ameisensäure und Schwefelkohlenstoff, sowie von Wasserdampf durch drei U förmige Röhren, von welchen die erste Baumwolle mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben, die zweite fein zerschnittenen nicht vulkanisirten Caoutchouc (2) und die dritte Chlorcalcium enthält, über Quecksilber. Die Bildung des Kohlenoxysulfids aus Schwefelcyanwasserstoff erfolgt, analog jener der Kohlensäure aus Cyansäure, nach der Gleichung $\text{GSHN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{COS}$, welche aber nur für einen Bruchtheil der Mischung gültig ist, da, wie bekannt, ein großer Theil des Schwefelcyanwasserstoffs gleichzeitig zu Ueberschwefelcyanwasserstoff und Blausäure zersetzt wird.

Kohlenoxy-
sulfid.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 286; im Auss. Zeitschr. Chem. 1868, 54; Chem. Centr. 1868, 417; Bull. soc. chim. [2] IX, 216; N. Arch. ph. nat. XXXI, 160; Chem. News XVII, 268; Sill. Am. J. [2] XLV, 251.
— (2) Than fand den Caoutchouc zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs vorzüglich geeignet.

Kohlenoxy-
sulfid.

— Das Kohlenoxysulfid ist gasförmig, vom spec. Gewicht 2,1046 (berechn. Dichte 2,0833) und läßt sich dieser bedeutenden Schwere wegen aus einem Gefäße in ein anderes übergießen. Es besitzt einen aromatischen, an Harze und entfernt an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch und eine schwächer saure Reaction als Kohlensäure. In schwacher Rothglühhitze zerfällt es theilweise zu Kohlenoxyd und Schwefeldampf; durch einen galvanisch zum Glühen erhitzten feinen Platindraht kann es in einer Glasröhre allmählig vollständig zerlegt werden, wobei es ein gleiches Volum Kohlenoxyd hinterläßt. An der Luft ist es schon durch Funken entzündlich und verbrennt mit wenig leuchtender blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure; mit dem anderthalbfachen Volum Sauerstoff bildet es ein explosives, mit glänzender bläulich-weißer Flamme verbrennendes Gemisch. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gas weder von Chlor noch von rauchender Salpetersäure angegriffen, mit zwei bis drei Vol. Stickoxyd bildet es kein explosives Gemenge. Wasser löst davon etwa sein gleiches Volum und erhält dadurch einen zuerst süßlichen, dann prickelnden süßlichen Geschmack. Von Kalilauge wird es eben so vollständig wie Kohlensäure aber langsamer absorbirt, und zwar, soferne die geruchlose Lösung die Reactionen der Schwefelmetalle zeigt und mit Säuren Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwickelt, wahrscheinlich unter der durch die Gleichung $\text{COS} + 4\text{KH}\Theta = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\Theta$ ausgedrückten Umsetzung. Ammoniak verhält sich eben so; auch Baryt- und Kalkwasser absorbiren es unter Abscheidung von kohlen. Salz und Bildung von Schwefelmetall. Neutrale oder saure Lösungen von Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Silbersalzen werden durch das Gas nicht gefällt; mit überschüssigem Ammoniak versetzt geben sie aber die charakteristischen Niederschläge der Schwefelmetalle. Quecksilber wird von dem trockenen Gase in der Kälte nicht verändert; in der Siedehitze überzieht es sich in demselben langsam mit einem Anflug von

Schwefelquecksilber; das feuchte Gas erfährt diese Zersetzung durch Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Natrium bedeckt sich in Kohlenoxysulfid mit einer weissen leicht schmelzbaren Rinde; in schwacher Rothgluthhitze entzündet es sich im Gase und verbrennt unter blendender Lichtentwicklung zu einer schwarzen, aus Kohle, Schwefelnatrium und kohlens. Natron (ohne eine Spur von Cyannatrium) bestehenden Masse. Fein zertheiltes Kupfer, Silber und Eisen zerlegen das Gas ebenfalls ohne Ausscheidung von freiem Schwefel. Erhitzt man Quecksilberäthyl in einem Strom des Gases zum Sieden, so wird unter heftiger Einwirkung Quecksilber abgeschieden und eine gelbliche Flüssigkeit von Zwiebelgeruch (vielleicht thiopropions. Aethyl) gebildet. — Th a n glaubt, daß das Kohlenoxysulfid in tellurischen Wässern und in den schwefelhaltigen Gasen der Vulkane vorkommt. Insbesondere ist dasselbe nach Seiner Annahme in der Thermalquelle zu Harkány im Baranyaer Komitat, sowie in der kalten Schwefelquelle zu Pará d enthalten, deren Wasser im frischen Zustand denselben aromatischen Geruch besitzt, welcher erst einige Stunden nach dem Ausflusse des Wassers in den des Schwefelwasserstoffs übergeht.

Kohlenoxysulfid.

Nach O. Loew (1) ist die Reduction des Kohlenulfids mit Natrium nicht der einzige Weg zur Erlangung der niedrigeren Sulfide des Kohlenstoffs (2); sie entstehen auch bei der Einwirkung des Fünffach-Schwefelphosphors auf viele organische Substanzen. Erhitzt man Essigsäure mit 1 bis 2 Mol. Phosphorsulfid in einer Retorte mit aufsteigendem Kühlrohr längere Zeit im Oelbade auf 140° und destillirt man hierauf die gebildete Thiaceessäure ab, so bleibt ein zäher rother Rückstand, der nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge ein Gemenge verschiedener Sulfide darstellt. Schwefelkohlenstoff nimmt aus dem

Kohlensauresulfid.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 20; Bull. soc. chim. [2] VIII, 90. —

(2) Jahresber. f. 1865, 140; f. 1866, 119.

getrockneten zerriebenen Product bei der Digestion in geschlossenen Röhren (bei 120°) Wasserstoffkohlenesquisulfid, $H_2C_2S_3$, auf und hinterläßt dasselbe nach dem Verdunsten in nicht ganz reinem Zustande. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Antheil hat annähernd die Formel 6_4S . Er zerfällt, für sich erhitzt, unter Abscheidung von Kohle und Verdampfen von Schwefel, ist in erwärmter concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich und wird durch erwärmte Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen.

Schwefel-
kohlenstoff-
Hydrat.

E. Duclaux (1) hat die Existenz des schon von Berthelot (2) beobachteten Schwefelkohlenstoffhydrats bestätigt. Es bildet sich, wenn feuchter Schwefelkohlenstoff durch rasche Verdunstung stark abgekühlt wird, in weissen krystallinischen Schuppen von der Formel $2(6S_2) + H_2O$ und zerfällt schon bei etwa -3° . Es ist daher eben so leicht entzündlich wie flüssiger Schwefelkohlenstoff.

Chlor.
Unterchlor-
igs. Salze.

A. Riche (3) hat die Thatsache, daß die Lösungen der Bleichsalze, und zwar sowohl die durch Einwirkung von Chlor auf alkalische Lösungen erhaltenen als die reinen unterchlorigs. Alkalien, im Sonnenlicht unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung chlorigs. Salze zersetzt werden (4), durch eine Reihe von Versuchen bestätigt.

Einwirkung
des Chlor-
schwefels auf
Metalle.

Chevrier (5) hat weitere Mittheilung über Chlor-schwefel gemacht. Trägt man in 3 Mol. Halbchlorschwefel (202,5 Th.) nach und nach 1 Atom feingepulvertes Antimon (128 Th.) ein, so wird dieses unter heftiger Einwirkung

(1) Compt. rend. LXIV, 1099; Instit. 1867, 180; Bull. soc. chim. [2] VIII, 258; J. pr. Chem. CII, 188; Dingl. pol. J. CLXXXV, 318; Zeitschr. Chem. 1867, 476, — (2) Jahresber. f. 1856, 293. — (3) Compt. rend. LXV, 580; Bull. soc. chim. [2] IX, 157; J. pharm. [4] VI, 354; Zeitschr. Chem. 1868, 90; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 59. — (4) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. II, 208; Jahresber. f. 1855, 789. Vgl. auch Bemerkungen von Fordos und Gélis, Compt. rend. LXV, 648; J. pharm. [4] VI, 358. — (5) Compt. rend. LXIV, 302; Instit. 1867, 76; Bull. soc. chim. [2] VIII, 166; Zeitschr. Chem. 1867, 189; Chem. Centr. 1868, 46.

Einwirkung
des Chlor-
schwefels auf
Metalle.

gelöst, worauf die Flüssigkeit bei dem Erkalten zu einem Gemenge von Antimonchlorür und theils prismatisch, theils rhombisch krystallisirtem Schwefel erstarrt (die rhombischen Octaëder bilden sich zuletzt und in kleiner Menge). Die Umsetzung entspricht wie bei dem Arsen der Gleichung $\text{Sb} + 3 \text{SCl} = \text{SbCl}_3 + 3 \text{S}$ (1). Chevrier versuchte ferner wie Carius (2) und mit demselben negativen Erfolg, aus dem braunen Chlorschwefel durch Destillation unter niederem Druck Producte von constantem Siedepunkt zu erhalten. Eben so wenig gelang ihm die Darstellung bestimmter Verbindungen des Halbchlorschwefels mit Brom und Jod, welche sich beide mit Leichtigkeit in demselben lösen. Er betrachtet den Halbchlorschwefel daher ebenfalls als das dem Chlorthionyl analoge Chlorosulfid SSCl_2 . Den Siedepunkt desselben fand Chevrier nicht bei 138 oder 139°, sondern (unter einem Druck von 758 MM.) bei 136° liegend. — Auch E. Baudrimont (3) hat Wöhler's Beobachtungen bezüglich der Einwirkung von Chlorschwefel auf Zinn, Antimon und Arsen und deren Sulfide bestätigt. Nach Baudrimont wird der Chlorschwefel nur durch diejenigen Metalle zerlegt, deren Chloride flüchtig sind, und zwar um so leichter, je flüchtiger das gebildete Chlorid ist. Blattaluminium bewirkt in gelinder Wärme stürmische Zersetzung und liefert eine bräunliche Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle (vielleicht eine Verbindung von Chlorschwefel und Chloraluminium) abscheiden. Quecksilber und Schwefelquecksilber sowie Zink und reducirtes Eisen werden nur langsam und in der Wärme angegriffen, Magnesium und Natrium aber selbst durch kochenden Chlorschwefel nicht verändert.

Zur Darstellung von absolut reinem Jod fand Stas (4) J. d. d.

(1) Vgl. Wöhler, Jahresber. f. 1850, 275. — (2) Jahresber. f. 1858, 98; Ann. Ch. Pharm. CVI, 323. — (3) Compt. rend. LXIV, 368; J. pr. Chem. CL, 46; Zeitschr. Chem. 1867, 189; Chem. Centr. 1868, 46. — (4) In der S. 15 angeführten Schrift, 137; Zeitschr. anal. Chem. VI, 419; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 300.

Jod.

nur die Ausscheidung dieses Metalloïdes aus seiner Lösung in Jodkalium durch Zusatz von Wasser oder die Zersetzung des in Wasser suspendirten Jodstickstoffs geeignet. Er verfuhr hierbei in folgender Weise. Eine Lösung von Jodkalium in dem gleichen Gewicht Wasser wurde mit käuflichem Jod gesättigt (hierzu waren auf 1 Th. Jodkalium etwa 4 Th. Jod erforderlich), die Flüssigkeit bis zum Beginn einer bleibenden Fällung mit Wasser verdünnt, nach der Klärung abgessen und nun unter Schütteln mit $\frac{3}{4}$ derjenigen Wassermenge versetzt, welche nach einem vorläufigen Versuch erforderlich gewesen wäre, um alles auf diese Weise abscheidbare Jod zu fällen. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Decantation gewaschen, mit Wasser destillirt und nach dem Abtropfen über öfter erneuertem salpeters. Kalk getrocknet (alle anderen Trocknungsmittel verunreinigen das Jod wieder). Zur Beseitigung der letzten Reste von Wasser und des etwa vorhandenen Jodwasserstoffs wurde es schließlich zweimal mit je 5 pC. fein gepulverten reinen Baryts destillirt. — Zur Zersetzung des Jodstickstoffs ging Stas von der Beobachtung aus, daß dieser Körper sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam zerlegt (250 Grm. in 4 bis 6 Wochen), rascher unter Aufbrausen zwischen 50 und 60°, mit stürmischer Heftigkeit bei 70 bis 80° und mit Detonation bei 100°. Der durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Jod dargestellte Jodstickstoff wurde mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen (durch welche er bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird), in einem ausgezogenen Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen des Ammoniaks mit kaltem Wasser übergossen und, wenn die schwarze Farbe des Niederschlags sich in eine bräunliche verwandelt und das Waschwasser sich gelb bis orangebraun gefärbt hatte, in einem geräumigen Ballon in dem zehnfachen Gewicht Wasser vertheilt. Diese Mischung wurde nun im Wasserbade langsam auf 60 bis 65° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung des Aufbrausens

erhalten, hierauf aber, um jede Spur von unzersetztem Jodstickstoff zu beseitigen, einige Zeit auf 100° erhitzt (die Producte der Zerlegung sind auſser gasförmig entweichendem Stickstoff: Jod, eine Lösung von Jod in Jodammonium und ein weißes, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliches explosives Ammoniakſalz, nach Stas' Vermuthung jods. Ammoniak). Der Brei wurde auf einen ausgezogenen Trichter gegoſſen, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Wasser destillirt (wobei das weiſſe Salz in der Retorte zurüchbleibt) und das abgetropfte Jod nach dem Trocknen über ſalpeters. Kalk wie oben angegeben mit Baryt destillirt. Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Jod abgeſchieden hatte, lieferte bei ſchwachem Kochen noch eine kleine Menge reines Jod und hinterließ eine Lösung von Jodammonium, die durch Erhitzen im Kohlenſäureſtrom farblos (aber wohl nicht frei von dem erwähnten weiſſen Salz) erhalten wurde. — Das ſo gereinigte Jod, von welchem die Ausbeute nach dem letzteren Verfahren beträchtlich geringer iſt als diejenige, welche der Zergleichung $4\text{NHJ} = \text{NH}_4\text{J} + \text{J}_2 + \text{N}_2$ entsprechen würde, iſt im geſchmolzenen und erſtarrten Zuſtande rein ſchwarz, giebt an der Luft keine ſichtbaren Dämpfe aus, ſchmilzt zwischen 113 und 115° und ſiedet noch nicht bei 200°. Sein geſättigter Dampf iſt bis zu den höchſten in Glasgefäßen erreichbaren Temperaturen intensiv blau, der ungeſättigte roth bis ſchwarzviolettroth.

Es liegen bereits mehrfache Angaben dartüber vor, daß die Gegenwart mancher organiſchen Subſtanzen die Nachweiſung des Jods hindert (1). Hlaſiwetz (2) hat nun dieſe Eigenschaft an dem Reſorcin, Orcin und Phloroglucin in einem auffallenden Grade conſtatirt. Die wäſ-

(1) Jahresber. f. 1854, 480; f. 1864, 667; f. 1866, 187, 760. —

(2) Wien. acad. Anz. 1867, 181; J. pr. Chem. CL, 315; Zeiſchr. Chem. 1867, 444; Chem. Centr. 1867, 425; Zeiſchr. anal. Chem. VI, 447; Inſtit. 1867, 384.

serigen Lösungen dieser Substanzen nehmen Jod ohne Färbung und ohne merkliche Bildung von Jodwasserstoff in reichlicher aber bestimmter Menge auf und entziehen es seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, wenn sie mit derselben geschüttelt werden. In diesen wässerigen Lösungen ist das Jod weder durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar, noch durch Kochen daraus zu verflüchtigen. Die lose Verbindung, in welche es demnach eingegangen sein muß, zerfällt aber schon bei dem Eindampfen im Vacuum wieder, indem die organische Substanz unverändert krystallisirt und das Jod sublimirt.

Jodsäure

Die aus jodsaurem Baryt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Jodsäure enthält nach Stas (1) stets kleine Mengen von Baryt als schwefels. Salz in Lösung und läßt sich von dieser Verunreinigung nicht befreien. Vollkommen reine Säure erhielt Stas durch Oxydation von reinem Jod mit rauchender Salpetersäure in einer Retorte von unangreifbarem Glase (vgl. den Bericht über technische Chemie), Verdampfen zur Trockne, Wiederauflösen des gelblichen Rückstandes in Wasser, abermaliges Eindampfen und längeres Erhitzen der festen weißen Säure auf 200°, bis sie in Anhydrid verwandelt und mit dem Wasser auch alle Salpetersäure verflüchtigt war. Die Ausbeute betrug nicht den vierten Theil des angewandten Jods. Nimmt man die Oxydation in einer Retorte von gewöhnlichem Glase vor, so wird die Säure durch Spuren von Natron und Kalk verunreinigt.

Ueberjodsäure.

Mehrere Forscher haben im verwichenen Jahre die überjods. Salze zur Feststellung der bis jetzt zweifelhaften Basicität der Ueberjodsäure einer neuen Untersuchung unterworfen, ohne jedoch zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen. C. G. Lautsch (2) fand, wie Lan-

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 116. — (2) J. pr. Chem. C, 65; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 414; Chem. Centr. 1867, 682; Bull. soc. chim. [2] VIII, 30.

glois (1), den Schmelzpunkt der reinen krystallisirten Ueberjodsäure (2), $\text{JO}_7, 5\text{HO} = \text{JH}_5\text{O}_8$, bei 130° , und die Temperatur, bei welcher sie ihren Wassergehalt nebst Sauerstoff verliert und in Jodsäureanhydrid übergeht, zwischen 200 und 210° liegend. Nach Ihm verwittert aber die reine Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch an der Luft. Die überjods. Salze erhielt Lautsch z. Th. durch Sättigung der Säure mit kohlens. Salz, z. Th. durch Doppelzersetzung mit dem in salpetersäurehaltigem Wasser gelösten zweibasischen überjods. Natron (dieses war nach Langlois' Verfahren dargestellt), z. Th. auch durch Digestion der Lösung des Metallsalzes mit dem festen überjods. Natron. Er bestätigt für das in Wasser fast unlösliche zweibasische überjods. Natron die von Magnus und Ammermüller gegebene Formel $2\text{NaO}, \text{JO}_7 + 3\text{HO}$; für das etwas leichter und mit saurer Reaction lösliche einbasische dagegen die Formel von Langlois, $\text{NaO}, \text{JO}_7 + 4\text{HO}$ (der zwischen 140 und 150° entweichende Wassergehalt betrug $14,5$ pC.; über das Trocknen des Salzes ist Nichts angegeben), und für das einbasische Kalisalz, dessen Lösung ebenfalls sauer reagirt, die Formel KO, JO_7 . Von Silbersalzen erhielt Lautsch außer den von Magnus und Ammermüller beschriebenen noch die folgenden. *Fünfhalf-basisches überjods. Silber*, $5\text{AgO}, 2\text{JO}_7 = \text{Ag}_{10}\text{J}_4\text{O}_{19}$, entsteht, wenn das zweibasische Natronsalz mit einer Lösung von salpeters. Silber übergossen wird, als brauner, beim Erwärmen fast schwarz werdender pulveriger Niederschlag, wobei die Flüssigkeit stark saure

(1) Jahresber. f. 1852, 346, woselbst auch die Literatur der früheren Untersuchungen angegeben ist. — (2) Bezüglich der Darstellung der Ueberjodsäure aus dem Bleisalz nach Bengieser's Verfahren (L. Gmelin's Handbuch 4. Aufl. I, 685) fand Lautsch, daß nur das ganz frisch gefällte und noch weiße, amorphe, feuchte Salz gut von verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird; das krystallinisch und gelblichweiß gewordene dagegen erst bei dem Erhitzen und unter theilweiser Zersetzung der Ueberjodsäure.

Ueberjod-
säure.

sowohl über Schwefelsäure als bei 100° verlieren und bei stärkerem Erhitzen ein Gemenge von Jodkalium und Kali hinterlassen. Eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Ueberjodsäure liefert durch Verdampfen monoklinometrische oder rhomboëdrische Krystalle eines Salzes von der Formel $(\text{NH}_4)_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$. Sie verlieren bei 100° ihr Krystallwasser, später Ammoniak und detoniren gegen 200° mit Heftigkeit. Ueberjods. Baryt, $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 7\text{H}_2\text{O}$, wird bei dem Vermischen concentrirter Auflösungen eines überschüssigen Alkali's und eines Barytsalzes als krystallinischer, in Wasser sehr wenig, leicht aber in Salpetersäure löslicher Niederschlag gefällt. Er giebt 4 Mol. Krystallwasser unter 200°, den Rest bei 300° ab und hinterläßt, bei Luftabschluß stärker erhitzt, einen gelblichen Rückstand des Salzes $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_{11}$ (1), in einem bedeckten Platintiegel dagegen eine geschmolzene, aus Jodkalium, Baryt, überjods. und kohlenst. Baryt bestehende Masse. Enthält die Lösung bei der Fällung des Barytsalzes freie Salpetersäure, so scheidet sich aus der heißen Flüssigkeit das wasserfreie Salz, $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9$, aus. Versetzt man eine Lösung von Ueberjodsäure mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge von Barytwasser, so hat der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 5\text{H}_2\text{O}$. Ein Salz von der Formel BaJ_2O_8 konnte Rammelsberg nicht erhalten.

Rammelsberg ordnet die überjods. Salze, die durch die Mannigfaltigkeit ihrer Sättigungsstufen so wesentlich von den überchlors. und übermangans. abweichen, in drei den Typen



entsprechende Reihen. Er macht darauf aufmerksam, daß kein überjods. Salz neutrale Reaction zeigt, und daß, da auch alle anderen Anhaltspunkte fehlen, um zu beurtheilen, welche dieser Salzreihen als die normale zu betrachten ist,

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. II, 155.

die Kenntniss der wahren Basicität der Ueberjodsäure sich nur aus einer umfassenderen Kenntniss ihrer Salze, insbesondere jener der mehrwerthigen Metalle, ergeben kann. Lautsch hält es für wahrscheinlich, dass die Ueberjodsäure, wie Langlois angenommen hatte, fünfbasisch ist, und erwartet eine sichere Entscheidung von der Darstellung neutraler und saurer Aether und der Einführung organischer Säureradiale. Fernlunds endlich scheint aus der von ihm gefundenen Zusammensetzung der Silbersalze zu schliessen, dass die Ueberjodsäure nicht fünf-, sondern dreibasisch ist. — Zur Erleichterung des Ueberblicks stellen wir im Folgenden die Formeln aller bis jetzt beschriebenen überjod. Salze zusammen. Der Gehalt an Wasserstoff ist, mit Ausnahme der Formeln von Fernlunds, in denselben wegen der darüber schwebenden Ungewissheit als Wasser aufgeführt, und so weit darüber Angaben vorliegen, die Temperatur beigesetzt, bei welcher Wasser austritt.

	Alte Formel	Neue Formel	Beobachter*)	Temperatur des Wasser- austritts
Kalialsalze	KO, JO_7 $2 \text{KO}, \text{JO}_7$ $2 \text{KO}, \text{JO}_7 + 9 \text{HO}$	$\text{KJ}\Theta_4$ $\text{K}_4\text{J}_2\Theta_9$ $\text{K}_4\text{J}_2\Theta_9 + 9 \text{H}_2\Theta$	M. u. A., Lgl., R., Ltsch. M. u. A. R.	über Schwefel- säure oder bei 100°, vollständig
Natronsalze	NaO, JO_7 $\text{NaO}, \text{JO}_7 + 4 \text{HO}$ $\text{NaO}, \text{JO}_7 + 6 \text{HO}$ $2 \text{NaO}, \text{JO}_7 + 8 \text{HO}$	$\text{NaJ}\Theta_4$ $\text{NaJ}\Theta_4 + 2 \text{H}_2\Theta$ $\text{NaJ}\Theta_4 + 3 \text{H}_2\Theta$ $\text{Na}_4\text{J}_2\Theta_9 + 3 \text{H}_2\Theta$	M. u. A. Lgl., Ltsch. R. M. u. A., Lgl., Ltsch.	bei 140° über Schwefel- säure und bei 100° über 200°
Ammoniaksalze	$\text{NH}_4\text{O}, \text{JO}_7 + 4 \text{HO}$ $2 \text{NH}_4\text{O}, \text{JO}_7 + 3 \text{HO}$	$\text{NH}_4\text{J}\Theta_4 + 2 \text{H}_2\Theta$ $(\text{NH}_4)_4\text{J}_2\Theta_9 + 3 \text{H}_2\Theta$	Lgl. R.	
Silbersalze : Farbe : orange- gelb roth	AgO, JO_7 $\text{AgO}, \text{JO}_7 + 2 \text{HO} \dagger$ $2 \text{AgO}, \text{JO}_7 + \text{HO}$	$\text{AgJ}\Theta_4$ $\text{AgH}_5\text{J}\Theta_5$ $\text{Ag}_4\text{J}_2\Theta_9 + \text{H}_2\Theta$	M. u. A., Lgl., R. F. M. u. A., R., Ltsch.	bei 125-140°

*) M. u. A. = Magnus und Ammermüller; Lgl. = Langlois; Ltsch. = Lautsch; R. = Rammelsberg; F. = Fernlunds. — †) Fernlunds betrachtet dieses Salz als mit dem vorhergehenden von der (öfter constatirten) Zusammensetzung $\text{AgJ}\Theta_4$ identisch.

	Alte Formel	Neue Formel	Beobachter	Temperatur des Wasser- austritts
Silbersalze :				
rothbraun	$2 \text{AgO}, \text{JO}_7 + \text{HO}$	Ag_2HJO_5	F.	
gelb	$\begin{cases} 2 \text{AgO}, \text{JO}_7 + 3 \text{HO} \\ \text{ " " " } \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Ag}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 3 \text{H}_2\text{O} \\ \text{Ag}_2\text{HJO}_5 + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	M.u.A., Lgl., R. F.	bei 100° bei 100° 1 Mol. b. 125° $\frac{1}{2}$ Mol.
schwarzbraun	$5 \text{AgO}, 2 \text{JO}_7$	$\text{Ag}_{10}\text{J}_4\text{O}_{19}$	Ltsch.	
schwarzbraun	$3 \text{AgO}, \text{JO}_7$	Ag_3JO_5	F.	
braun bis schwarz	$4 \text{AgO}, \text{JO}_7$	$\text{Ag}_8\text{J}_2\text{O}_{11}$	Ltsch.	
" "	$5 \text{AgO}, \text{JO}_7$	Ag_5JO_6	R.	
Barytsalze	$2 \text{BaO}, \text{JO}_7$	$\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9$	R.	
	$2 \text{BaO}, \text{JO}_7 + 3 \text{HO}$	$\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Lgl.	über 100°
	$2 \text{BaO}, \text{JO}_7 + 5 \text{HO}$	$\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 5 \text{H}_2\text{O}$	R.	
	$2 \text{BaO}, \text{JO}_7 + 7 \text{HO}$	$\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 7 \text{H}_2\text{O}$	R.	unter 200° 4 Mol., bis 360° der Rest
	$5 \text{BaO}, \text{JO}_7$	$\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$	R.	
	$5 \text{BaO}, 2 \text{JO}_7 + 5 \text{HO}$	$\text{Ba}_5\text{J}_4\text{O}_{19} + 5 \text{H}_2\text{O}$	R.	
Strontiansalz	$2 \text{SrO}, \text{JO}_7 + 3 \text{HO}$	$\text{Sr}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Lgl.	
Kalksalz	$2 \text{CaO}, \text{JO}_7 + 3 \text{HO}$	$\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Lgl.	
Magnesiumsalz	$2 \text{MgO}, \text{JO}_7 + 12 \text{HO}$	$\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 12 \text{H}_2\text{O}$	Lgl.	
Zinksalz	$4 \text{ZnO}, \text{JO}_7 + \text{HO}$	$\text{Zn}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$	Lgl.	
"	$3 \text{ZnO}, 2 \text{JO}_7 + 7 \text{HO}$	$\text{Zn}_3\text{J}_4\text{O}_{17} + 7 \text{H}_2\text{O}$	Lgl.	
Kupfersalz	$4 \text{CuO}, \text{JO}_7 + \text{HO}$	$\text{Cu}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$	Lgl., Ltsch.	
Kobaltsalz	$7 \text{CoO}, 2 \text{JO}_7 + 18 \text{HO}$	$\text{Co}_7\text{J}_4\text{O}_{21} + 18 \text{H}_2\text{O}$	Ltsch.	
Bleisalz	$3 \text{PbO}, \text{JO}_7 + 2 \text{HO}$	$\text{Pb}_3\text{J}_2\text{O}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Lgl., Ltsch.	erst bei der Tem- per. d. Zersetzung
Quecksilber- oxydsalz	$5 \text{Hg}_2\text{O}, \text{JO}_7$	Hg_5JO_6	Ltsch.	
Quecksilber- oxydsalz	$5 \text{HgO}, \text{JO}_7$	$\text{Hg}_5\text{J}_2\text{O}_{19}$	Ltsch.	

Jodwasser-
stoff.

Zur Darstellung von wässriger Jodwasserstoffsäure leitet Cl. Winkler (1) Schwefelwasserstoff in eine nicht gesättigte Lösung von Jod in frisch destillirtem säurefreiem Schwefelkohlenstoff, die in einem Cylinder enthalten und mit Wasser überschichtet ist, bis zur Entfärbung derselben ein, wobei das Gefäß durch Einstellen in kaltes Wasser abzukühlen ist. Der Schwefelkohlenstoff muß in genügender Menge vorhanden sein, um allen Schwefel zu lösen; die gebildete Säure tritt an das Wasser und kann durch Verminderung der Menge desselben von beliebiger Con-

(1) J. pr. Chem. CII, 33; Zeitschr. Chem. 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] IX, 213.

centration erhalten werden; durch kurzes Erhitzen in einer Retorte vom Schwefelwasserstoff befreit, ist sie vollkommen rein. Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure ist dieses Verfahren weniger geeignet, weil sich die Bildung von Bromschwefel nicht ganz vermeiden läßt.

Jodwasser-
stoff.

P. Hautefeuille (1) hat das Verhalten des Jodwasserstoffs in höherer Temperatur und die Einwirkung desselben auf einige andere Substanzen näher untersucht. Wird die reine Säure allmählig erhitzt, so zeigt bei etwa 180° eine schwache violette Färbung den Beginn der Zersetzung an, welche bis 440° langsam, zwischen 440° und 700° aber rasch zunimmt und auf deren Betrag die Ausdehnung der erhitzten Fläche und bei gleichbleibender Temperatur auch der Druck von Einfluss ist. Der zersetzte Antheil des Gases betrug z. B., als dasselbe unter gewöhnlichem Druck durch eine mit Glasfragmenten gefüllte Röhre geleitet wurde,

bei 440°
2,6

bei 700°
34 pC.

Bei dem Durchleiten durch eine mit Platinschwamm gefüllte Glasröhre betrug

	bei ungefähr	700°	440°	250°	195°	175°
der zersetzte Antheil	22,2	19,5	18,7	17,5	10,5 pC.	

In einer geschlossenen Glasröhre wurden dagegen bei der Siedetemperatur des Schwefels

unter einem Druck von	0,760	1,497	1,717	1,910	1,950 Met.
	2,6	3,1	3,7	6,1	6,4 pC.

zersetzt. — Bei gleichbleibendem Druck wird demnach die Zersetzung durch Platinschwamm wesentlich erleichtert (unterhalb 180° verdichtet sich Jod an der Oberfläche des Platins und hindert dessen Wirksamkeit). Leitet man umgekehrt eine Mischung gleicher Volume Joddampf und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm, so vereinigen

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 198, 260, 268; Compt. rend. LXIV, 608, 704; Instit. 1867, 90; Zeitschr. Chem. 1867, 303, 334.

Jodwasser-
stoff.

sich beide Elemente theilweise (1); der unverbundene Antheil ist demjenigen gleich, welcher aus reinem Jodwasserstoff bei derselben Temperatur durch Platinschwamm abgeschieden wird. — Glasgefäße werden durch Jodwasserstoff schon unter der Rothglühhitze unter Bildung von Wasser, alkalischem Jodmetall, Schwefelwasserstoff (aus dem Schwefelsäuregehalt des Glases) und Abscheidung von Jod angegriffen; die Zersetzung der Säure beginnt daher in denselben früher als in Gefäßen von Porcellan. Umgekehrt veranlaßt erhitztes Glas die Bildung von Jodwasserstoff aus einem Gemenge von Joddampf und Wasserstoff, in geringem Grade unter gewöhnlichem Druck bei 440°, reichlicher wenn Jod mit Wasserstoff in geschlossenen Röhren auf dieselbe Temperatur erhitzt wird, wobei um so mehr Jodwasserstoff entsteht, je größere Mengen von Jod angewendet werden. Von 100 CC. Wasserstoff blieb bei Anwendung von

Jod in Milligr.	461	510	618	709	751
unverbundener Wasserstoff in CC.	62	54	45	45	37

Jod in Milligr.	764	840	987	1851	4141
unverbundener Wasserstoff in CC.	35	36	26	14,8	5,7.

Es tritt daher wie bei der Anwendung von Platinschwamm ein Gleichgewichtszustand ein, der mit dem Verhältniß der reagirenden Substanzen variirt (2).

Schwefel zersetzt gasförmigen Jodwasserstoff, sowie die kalt gesättigte wässerige Lösung desselben schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Jod; verdünnte wässerige Lö-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 321. Am reichlichsten bildet sich nach Hautefeuille die Säure, wenn der Joddampf in der Mischung vorwiegt. — (2) Hautefeuille führt hier noch an, daß Schwefel und Selen, mit Wasserstoff in geschlossenen Röhren auf 440° erhitzt, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff bilden, daß arsenige Säure bei derselben Temperatur Arsensäure liefert, und schweflige Säure in Schwefelsäure und Schwefel zerfällt. Vgl. Jahresber. f. 1865, 59.

sungen dagegen nur in der Wärme unter denselben Erscheinungen. Dieses Verhalten ist demnach das umgekehrte von jenem, auf welchem die Darstellung der wässerigen Jodwasserstoffsäure beruht. Schließt man die mäßig concentrirte wässerige Säure mit Schwefel in eine Glasröhre ein, so erfolgt bei dem Erwärmen Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Jod, in der Kälte dagegen Bildung von Jodwasserstoff und Abscheidung von Schwefel, der nach öfterem Temperaturwechsel (zwischen nicht sehr weiten Grenzen) in durchsichtigen Octaëdern krystallisirt. — Leitet man Jodwasserstoff in *Chlorschwefel* ein, so wird zuerst Salzsäure entwickelt und Jod (Jodschwefel) abgeschieden; später erfolgt reichliche Bildung von Schwefelwasserstoff. *Selen* wirkt auf Jodwasserstoff in ganz analoger Weise wie Schwefel, welches Verhalten zur Darstellung von Selenwasserstoff und von schön krystallisirtem Selen benutzt werden kann. *Phosphorchlorür* und *Arsenchlorür* gehen in einem Strome des Gases bei gewöhnlicher Temperatur unter freiwilliger Erhitzung und Entwicklung von Salzsäure in die entsprechenden Jodverbindungen über, welche sich im Ueberschufs des Chlortürs lösen und zuletzt daraus krystallisiren. *Tiäanchlorid* wird erst bei seinem Siedepunkte, *Chlorammonium* bei der Verdampfungs-temperatur, *Chlorsilicium* aber erst oberhalb 440° angegriffen. Leitet man in eine zum Dunkelrothglühen erhitzte Glasröhre (um der reichlichen Abscheidung von Jod durch die freiwillige Zersetzung der Säure überhoben zu sein) ein Gemenge von Wasserstoff, Chlorsiliciumdampf und wenig Joddampf, so erhält man ein schwach durch Jod gefärbtes Product, das nach der Reinigung unterhalb 120° destillirt, ohne einen festen Siedepunkt zu zeigen und dessen über 64° destillirender Antheil Chlor und Jod in veränderlichem Verhältniß enthält. Bei der genannten Reaction scheint demnach ein durch Destillation leicht zersetzbares Siliciumchlorojodür zu entstehen.

Jodwasser-
stoff.

Jodwasser-
stoff.

Alle diese Thatsachen beweisen, daß eine Reihe von Chlorverbindungen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur durch Jodwasserstoff zersetzt wird (1). Andererseits hat Hautefeuille nun nachgewiesen, daß bei höherer Temperatur der entgegengesetzte Erfolg eintreten kann, wenn man die Bedingungen der Reaction in der Weise umkehrt, daß Jod- oder Brommetalle mit überschüssigem Chlorwasserstoff erhitzt werden. Geschmolzenes *Jodsilber* setzt sich besonders deutlich bei etwa 700° mit trockener Salzsäure zu Chlorsilber und Jodwasserstoff um, welcher letztere theilweise zerfällt. *Bromsilber* liefert bei gleicher Behandlung reine Bromwasserstoffsäure. Da für den Fortgang beider Zersetzungen die continuirliche Entfernung des gebildeten Brom- und Jodwasserstoffs wesentlich ist, so muß geschlossen werden, daß dieselben auch bei diesen hohen Temperaturen wieder auf Chlorsilber einwirken, was Hautefeuille durch directe Versuche bestätigt hat. *Jodblei* wird durch Salzsäuregas schon vor der Schmelztemperatur zersetzt, *Quecksilberjodür* dagegen nur spurweise und vielleicht bloß in Folge der Dissociation, die das Salz in hoher Temperatur erfährt. Auch *Jodammonium* giebt bei der Destillation im Salzsäurestrom nur eine geringe, mit steigender Temperatur wachsende Menge von Chlorammonium. Dieselbe betrug, als die Destillation bei 360° ausgeführt wurde, 4 bis 5 pC. des destillirten Salzes, bei 440° 16 pC., in der Dunkelrothglühhitze 44 pC. Dieses Verhalten beweist zugleich, daß das Jodammonium bei der Destillation nicht vollständig zerfällt (wie dies nach der abnormen Dampfdichte desselben angenommen werden könnte), da in diesem Falle die Menge des gebildeten Chlorammoniums von der Temperatur nahezu unabhängig sein müßte.

(1) Darüber, daß Chlorsilber durch concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt wird, vgl. H. Sainte-Claire Deville, *Jahresber. f. 1856*, 412.

Gasförmiger Bromwasserstoff läßt sich nach Haute-feuille (1) in leicht regulirbarem Strom durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Brom erhalten. Das Gas ist vollkommen trocken, enthält aber etwas freies Brom.

Brom.
Bromwasser-
stoff.

A. Faust (2) hat das folgende von Bödecker herrührende Verfahren zur Darstellung des Bromcalciums und anderer Brommetalle beschrieben. Man löst 20 Th. Schwefel in 240 Th. Brom, gießt die Flüssigkeit in dünne, aus 140 Th. reinem Aetzkalk bereitete Kalkmilch, filtrirt, wenn die der Gleichung $S + Br_2 + 4CaO = 3CaBr + CaO, SO_2$ entsprechende Umsetzung stattgefunden hat, scheidet aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Kalküberschuß durch Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen ab, verdampft die abermals filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum und mischt sie mit dem doppelten Volum Alkohol. Nach mehrtägiger Ruhe ist der schwefelsaure Kalk vollständig abgeschieden. Man destillirt den Alkohol und erhält durch Eindampfen der Lösung reines Bromcalcium, oder durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak die alkalischen Bromüre.

Brommetalle.

Untersuchungen von Prat (3) über das Fluor und dessen Verbindungen liegen bis jetzt nur in einer Notiz vor, welche Dumas von denselben gegeben hat. Nach Prat sind die gewöhnlich als Fluormetalle betrachteten Salze Oxyfluoride; das sogenannte Fluorcalcium hat beispielsweise die Zusammensetzung Ca_2OF_2 . Das reine Fluor, mit dem Aequivalent $F_2 = 29,6$, entwickelt sich, gemengt mit Sauerstoff, wenn die gewöhnlichen Fluormetalle mit chlors. oder überchlors. Kali erhitzt werden und läßt sich diesem Gemenge durch metallisches Silber entziehen. Zur Darstellung desselben erhitzt Prat 1 Th. Fluorkalium (Kaliumoxyfluorid)

Fluor.

(1) Compt. rend. LXIV, 705. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXI, 216; Zeitschr. Chem. 1867, 780; Bull. soc. chim. [2] IX, 214. — (3) Compt. rend. LXIV, 345, 511; Instit. 1867, 288, 306; J. pharm. [4] VI, 253; Zeitschr. Chem. 1867, 698; Chem. News XVII, 20.

Fluor. mit 5 Th. salpeters. Kali oder 2 Th. Mangansuperoxyd in einer Platinretorte und leitet das Gasgemenge zur Absorption des Sauerstoffs über erhitzten Baryt. Das Fluor ist gasförmig, schwerer als Luft, an welcher es Nebel bildet, fast farblos und von Chlorgeruch. Es verbindet sich im diffusen Licht mit Wasserstoff, zersetzt das Wasser, den Chlorwasserstoff und die Brom- und Jodverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur, entfärbt Indigo und bleicht Lackmus nach vorhergegangener Röthung. Ammoniak erzeugt in Berührung mit demselben Nebel. Das reine Fluor verbindet sich ferner mit Brom, Silicium und allen Metallen der fünf ersten Gruppen. Das Fluorsilber ist weiß, schmelzbar, unlöslich in Salpetersäure und Wasser, löslich in Ammoniak; es schwärzt sich am Lichte noch rascher als Chlorsilber und wird durch Chlor und Sauerstoff selbst bei seinem Schmelzpunkte nicht angegriffen. Die bis jetzt als Fluorsilber bekannte lösliche Verbindung ist nach Prat ebenfalls ein Oxyfluorid, im wasserfreien Zustande von der Formel Ag_2OFI , als Hydrat $\text{Ag}_2\text{OFI} + \text{HO}$. Mit Chlor bildet das Fluor Fluorchlor, welches bei dem Vermischen von verdünnter wässriger Flußsäure und wässriger unterchloriger Säure nach der Gleichung $\text{HFI}, \text{HO} + \text{ClO} = 2\text{HO} + \text{ClFI}$ entsteht. Es ist gasförmig, von dunklerer Farbe als Chlor und liefert mit Silber ein Gemenge von Chlor- und Fluorsilber.

**Stick-
stoff.
Stickoxydul.**

R. Weber (1) hat Seine Beobachtungen über die Bildung des Stickoxyduls bei der Einwirkung der schwefeligen Säure auf die höheren Oxyde des Stickstoffs (2) in einer ausführlicheren Abhandlung beschrieben und durch weitere Versuche bewiesen, daß das Stickoxydul in der Schwefelsäurekammer nicht aus dem Stickoxyd entsteht, sofern das letztere bei der mittleren Temperatur der Bleikammer durch schweflige Säure nur sehr langsam reducirt

wird, sondern aus der salpetrigen (schwieriger auch aus der Salpeter-)Säure, wenn diese mit überschüssiger schwefliger Säure und vielem Wasser in Berührung sind und daß diese Reduction sich daher vermeiden läßt, wenn die Salpetersäure in genügender Menge zugeführt wird und eine gewisse Menge verdünnter Schwefelsäure (welche die Reducirbarkeit der salpetrigen Säure zu Stickoxydul wieder aufhebt) in der Kammer beständig vorhanden bleibt. Aber auch bei dem normalen Betrieb scheint an den feuchtesten Stellen des Kammerraums, in der Nähe der Dampföffnungen, eine wiewohl unerhebliche Bildung von Stickoxydul unvermeidlich zu sein.

Nach E. Th. Chapman (1) wird Stickoxyd von concentrirter Jodwasserstoffsäure langsam unter Bildung von Ammoniak und Abscheidung von Jod (diese kann durch Zusatz von Phosphor vermieden werden) absorbirt.

H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (2) haben Dampfdichten der Untersalpetersäure (3) oberhalb (4) des Siedepunkts nach dem Verfahren von Dumas bestimmt. Um eine Reihenfolge von Bestimmungen für steigende Temperaturen zu erhalten, wurde das Wasserbad oder für Temperaturen über 100° das Oelbad durch eine Gasflamme um 5 bis 10° höher erhitzt als in dem vorhergehenden Versuch, der 846,8 CC. fassende Ballon mit noch verschlossener

Stickoxyd.

Untersalpetersäure.
Dampfdichte
darauf.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 166; J. pr. Chem. CI, 383; Zeitschr. Chem. 1867, 224. — (2) Compt. rend. LXIV, 237; Instit. 1867, 49; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXVIII, 269; Zeitschr. Chem. 1867, 149. — (3) Die Untersalpetersäure war nach dem Verfahren von Peligot aus trockenem Sauerstoff und Stickoxyd dargestellt. Sie erstarrte gegen — 10° im Augenblick der Entstehung und blieb einmal geschmolzen selbst bei — 21,3° noch flüssig. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit und des Dampfs wird mit steigender Temperatur dunkler; bei 22° ist das Gas röthlich, bei 183° mehr schwarz als roth. — (4) Vgl. bezüglich der Dampfdichten unterhalb des Siedepunkts Playfair und Wanklyn, Jahresber. f. 1861, 25; und bezüglich der Dampfdichten der Untersalpetersäure zwischen 28 und 79° R. Müller, Jahresber. f. 1862, 92.

Untersalpetersäure.
Dampfdichte
derselben.

Spitze eingesenkt, nach einer halben Stunde ungefähr bei gleichbleibender Temperatur vorsichtig und ohne Verlust geöffnet, und nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wieder zugeschmolzen, von Neuem gewogen u. s. w. Es bezeichne P das Gewicht des bei der veränderlichen Temperatur t im Ballon enthaltenen Dampfs, k den Ausdehnungscoefficienten des Glases, β den Ausdehnungscoefficienten der Untersalpetersäure zwischen zwei auf einander folgenden Werthen von t , und demnach $\frac{v(1+kt)}{P}$ das durch 1 Grm. Dampf bei t° eingenommene Volum, so stellen sich die Ergebnisse der Versuche, während welcher das Barometer zwischen 747 und 764^{mm} schwankte, in folgender Tabelle dar :

t	$D^*)$	P	$\frac{v(1+kt)}{P}$	100 β
26°,7	2,65	2,604	820,86	
35,4	2,58	2,419	345,12	0,888
39,8	2,46	2,358	360,42	1,008
49,6	2,27	2,108	403,33	1,215
60,2	2,08	1,870	454,95	1,207
70,0	1,92	1,688	505,65	1,137
80,6	1,80	1,530	556,37	0,946
90,0	1,72	1,426	597,22	0,781
100,1	1,68	1,354	629,23	0,581
111,3	1,65	1,291	660,29	0,441
121,5	1,62	1,240	688,74	0,422
135,0	1,60	1,180	723,87	0,378
154,0	1,58	1,118	764,40	0,367
183,2	1,57	1,037	824,77	

*) D ist die unter der Voraussetzung berechnete Dichte, die Untersalpetersäure sei ein vollkommenes Gas, also $\beta = \alpha = 0,00367$ und das Mariotte'sche Gesetz anwendbar.

Der Temperatur 40° entspricht ein Maximum von β , und es wird der Ausdehnungscoefficient überhaupt erst von über 100° an merklich constant. Die Dampfdichte der Untersalpetersäure ist einzig und nothwendig = 1,589 und die durch die Formel NO_2 ausgedrückte Menge erfüllt (wie H_2) 2 Vol.

M. Delafontaine (1) bekennt Sich, in einigen allgemei-

(1) N. Arch. ph. nat. XXVIII, 271; Instit. 1867, 136.

nen Bemerkungen zu der vorbesprochenen Arbeit, zu der Ansicht, daß, wenn von den zusammengesetzten Gasen eine große Zahl zwei Vol. darstellen, während andere von entsprechender Formel vier Vol. u. s. w. bilden, in den meisten Fällen die Ursache dieser Verschiedenheiten nicht in Dissociations- oder Ausdehnungserscheinungen zu suchen sei, da sich dieselben schon bei einfachen, gasförmigen oder in Dampfform übergeführten Körpern fänden. Was im Besonderen die Untersalpetersäure anlange, so sehe man wohl, daß dieselbe zwei Dampfichten besitze, von welchen die eine die Hälfte der anderen sei.

D. Huizinga (1) hat die verschiedenen zur Nachweisung des Ozons vorgeschlagenen Reagentien und die mit der Anwendung derselben verbundene Unsicherheit besprochen. Am wenigsten zweideutig erscheinen ihm die Angaben des Thalliumoxydulpapiers (2), weil dasselbe durch salpetrige Säure nicht gebräunt, sondern vielmehr, wenn durch Ozon gebräunt, wieder gebleicht wird. Die Bräunung desselben kann mithin immer die Differenz $x - y$ zweier entgegengesetzten Wirkungen x des Ozons und y der salpetrigen Säure sein und wird demnach überhaupt nicht erfolgen, so oft die Wirkung der salpetrigen Säure jener des Ozons äquivalent ist oder sie überwiegt. Wenn daher Huizinga aus dem Nichteintreten der Bräunung von Thalliumoxydulpapier, das zwischen den Blättern üppig vegetirender Pflanzen aufgehängt war, schließt, daß der von Pflanzen entwickelte Sauerstoff kein Ozon enthält, so erscheint diese Folgerung wegen des mangelnden Nachweises der Abwesenheit der salpetrigen Säure keineswegs berechtigt. Vgl. S. 182.

Atmosphärische Luft.
Ozongehalt derselben.

Th. Andrews (3) hat dagegen gezeigt, daß das Ver-

(1) J. pr. Chem. CII, 193; Zeitsch. Chem. 1868, 811. — (2) Jahrbuch. f. 1865, 128. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIV, 315; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 63; Chem. News XVII, 32; Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 125; Fogg. Ann. CXXXI, 659; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 223; Chem. Centr. 1867, 960; Ann. ch. phys. [4] XIII, 474; Inst. 1868, 24; N. Arch. ph. nat. XXX, 849.

Atm. Luft,
Ozongehalt
derselben.

halten desjenigen Bestandtheils der atmosphärischen Luft, welcher aus Jodkalium Jod abscheidet, gegen metallisches Quecksilber, Mangansuperoxyd und besonders in der Wärme den entscheidenden Beweis für dessen Identität mit Ozon liefert. Ozon wird bei 237° in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt (1); active Luft wird bei derselben Temperatur inactiv. Leitet man solche Luft mit einer Schnelligkeit von drei Litern in der Minute durch eine Glaskugel von etwa fünf Litern Capacität und eine damit verbundene ein Meter lange U-förmige Röhre, die innen befeuchtet ist, so färbt sich Jodkaliumstärkekleisterpapier, so lange der Apparat nicht erwärmt wird, in der ausströmenden Luft in wenigen Minuten; erhitzt man jetzt die Glaskugel auf 260° , während die U-förmige Röhre durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt wird, so verändert sich jenes Reagens durchaus nicht mehr. — Ozon wird ferner durch Berührung mit Superoxyden in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Active atmosphärische Luft verliert in gleicher Weise durch Ueberleiten über Mangansuperoxyd ihre Einwirkung auf Jodkalium. Sie oxydirt endlich, eben so wie dieß das electrolytische Ozon thut, metallisches Quecksilber. Leitet man durch eine U-förmige Röhre, welche Quecksilber enthält, mehrere Stunden lang active atmosphärische Luft, so zeigt sich der dem einströmenden Gas zunächst liegende Theil der Metalloberfläche deutlich oxydirt. Dieses Verhalten ist jedoch weniger charakteristisch und schwieriger zu constatiren.

Auch Schönbein (2) ist durch die gegen die Annahme des Ozons in der Atmosphäre und gegen die Brauchbarkeit der ozonoscopischen Reagentien erhobenen Einwände veranlaßt worden, diesen Gegenstand nochmals eingehend zu erörtern. Nach Seiner Beobachtung gehen in

(1) Jahresber. f. 1855, 289. — (2) J. pr. Chem. CL, 321; Zeitschr. Chem. 1868, 158; Chem. Centr. 1868, 813; N. Repert. Pharm. XVI, 673; Ann. ch. phys. [4] XIII, 57, 475; Bull. soc. chim. [2] IX, 199.

einer und derselben Luft die Färbungen des Jodkaliumstärkekleister- und des Thalliumoxydulpapiers stets einander parallel (wiewohl das letztere sich nur langsam färbt, s. u.). Da nun überdies das in der Luft gebräunte Thalliumpapier sich genau eben so verhält, wie solches das mit Ozon behandelt worden ist (es färbt angesäuerten Jodkaliumstärkekleister blau, entfärbt sich unter Gasentwicklung in Wasserstoffsuperoxyd und bläut sich mit Guajactinctur), so kann die wirksame in der Luft enthaltene Substanz weder Untersalpetersäure (welche nicht auf Thalliumoxydul einwirkt) noch Schwefelwasserstoff sein (welcher Jodkalium nicht verändert). Auch gelang es Schönbein bei oft angestellten Versuchen niemals, in Regenwasser selbst nach Gewittern freie salpetrige Säure nachzuweisen, obgleich dasselbe häufig kleine Mengen von salpetrigs. Ammoniak zu enthalten schien. Chlor und Brom lassen sich schon wegen ihrer starken Verwandtschaft zu Wasserstoff nicht im freien Zustand in der Atmosphäre annehmen. Schönbein hebt ferner hervor, daß die in der Atmosphäre un-
aufhörlich stattfindenden electrischen Entladungen nothwendig einen Bruchtheil des atmosphärischen Sauerstoffs in die active Modification verwandeln müssen und betrachtet nach Allem diesen den Ozongehalt der Luft als ebenso sicher bewiesen, wie den Kohlensäure- und Wassergehalt derselben. Er führt schließ-
lich an, daß Jodkaliumstärkekleisterpapier sich in ozonhaltiger Luft in wenigen Stunden und bei starken Schneefällen zuweilen schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde deutlich bräunt und mit Wasser befeuchtet bläut, während Thalliumoxydulpapierstreifen unter denselben Bedingungen frühestens nach 6, häufig aber erst nach 24 Stunden oder später eine Farbenänderung zeigen und daß daher Jodkaliumstärkekleisterpapier als das empfindlichere ozonoscopische Reagens vorzuziehen ist.

Atm. Luft,
Ozongehalt
derselben.

C. Daubeny (1) hat die Ergebnisse mehrjähriger

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 1; Rep. 36 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 37; Zeitschr. anal. Chem. VI, 208.

Atm. Luft,
Ozongehalt
dieselben.

ozonometrischer Beobachtungen, welche Er zu Torquay und Oxford anstellte, mitgetheilt. Er überzeugte sich gleichfalls davon, daß die in der Luft enthaltene Substanz, welche das Jod aus Jodkalium abscheidet, weder salpetrige Säure noch Chlor sein kann, da sie Lacomuspapier bleicht ohne es zuvor zu röthen und eine Lösung von salpeters. Silber nicht trübt. Dagegen fand Er in der Einwirkung des Lichtes eine für die Ozonometrie wichtige Fehlerquelle, sofern das directe Sonnenlicht das Jodkaliumkleisterpapier und das mit schwefels. Manganoxydul getränkte Papier ebenfalls färbt und selbst das diffuse Licht die Einwirkung des Ozons wesentlich verstärkt. Zur sicheren Nachweisung des Ozons ist daher das Ozonpapier in einem dunkeln Gefäße der Einwirkung der zu untersuchenden Luft auszusetzen. Unter Beachtung dieses Umstandes angestellte Versuche mit zahlreichen Pflanzenspecies ergaben Daubeny, daß die grünen Pflanzentheile im Lichte neben gewöhnlichem in der That auch kleine Mengen von activem Sauerstoff entwickeln, und daß daher die Vegetation als die wesentlichste Quelle des Ozongehaltes der Atmosphäre zu betrachten ist.

A. Cossa (1) empfiehlt die Luft zur exakteren Ermittelung ihres Ozongehaltes zuerst durch reine Kalilauge (2) und hierauf durch Jodkaliumlösung zu leiten und das ausgeschiedene Jod volumetrisch zu bestimmen. — A. Poey (3) machte Mittheilung darüber, daß die Färbungen, welche das jodirte ozonoscopische Papier zur Zeit von Gewittern und Stürmen annimmt, ihrer Intensität wegen mit keiner Scala vergleichbar sind. Auch Bérigny und Salleron (4) haben denselben Gegenstand besprochen. Sie schlagen vor,

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 24. — (2) Diese soll die stickstoffhaltigen Verbindungen absorbiren, auf Ozon aber, wenn sie von organischen Substanzen vollkommen frei ist, nicht einwirken. Vgl. Jahresber. f. 1865, 121. — (3) Compt. rend. LXV, 708; Vgl. ebendas. 711, 712; — (4) Compt. rend. LXV, 982; Instit. 1867, 394.

die Zeit zu bestimmen, während welcher das ozonoscopische Papier der Luft ausgesetzt bleiben muß, um bei nachheriger Befeuchtung eine Normalfärbung (den vierten Ton des ersten Violett der Chevreul'schen Farbenkreise) anzunehmen. Sie lassen zu diesem Zweck das Papier mittelst eines Uhrwerks aufrollen, so daß für jeden einzelnen Abschnitt die Zeit der Exposition bekannt ist. Das Verfahren bezeichnen Sie als Chronozometrie.

T. E. Thorpe (1) hat den Kohlensäuregehalt der Luft im tropischen Brasilien zu Para (80 engl. Meilen von der See entfernt, am Rande eines ausgedehnten Urwaldes und am Flußarm Gram-Para, 1° 17' südl. Breite und 48° 28' westl. Länge liegend) während der Regenzeit (April und Mai) 1866 nach Pettenkofer's Verfahren (2) bestimmt und in 10000 Vol. Luft im Minimum 3,07 Vol., im Maximum 3,49 Vol., im Mittel von 31 an 17 Tagen ausgeführten Bestimmungen 3,28 Vol. Kohlensäure gefunden. Dieser Mittelwerth ist erheblich niedriger als jener, welchen Lewy (3) für die Landluft der Tropen zu verschiedenen Jahreszeiten gefunden hat (3,822 Vol. während der Regenzeit, 4,573 Vol. während der trockenen Jahreszeit) und als der für die Landluft in Europa vielfach bestimmte mittlere Gehalt, welche letztere Verschiedenheit Thorpe der vereinigten Wirkung der tropischen Regen und der üppigen Vegetation zuschreibt. Lewy's Beobachtungen (4) hatten ferner ergeben, daß die Luft über dem Ocean mehr Kohlensäure enthält als die über dem Festlande, und daß ihr Kohlensäuregehalt bei Tage größer ist als bei Nacht. Thorpe, der bezüglich der Luft des irischen Kanals zu einem abweichenden Re-

Atm. Luft,
Kohlensäure-
gehalt dersel-
ben.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 199; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 104; im Auszug J. pr. Chem CI, 489; N. Arch. ph. nat. XXIX, 78. — (2) Jahresber. f. 1857, 132; f. 1862, 562. Thorpe fand es nothwendig, die leicht schimmelnde Oxalsäure durch Salzsäure zu ersetzen. — (3) Jahresber. f. 1851, 328. — (4) Ebendas., ferner Jahresber. f. 1850, 289.

Atm. Luft,
Kohlensäure-
gehalt dersel-
ben.

sultat gekommen war (1), hat zur Entscheidung dieser Frage auch die Luft des atlantischen Oceans auf einer Reise nach Brasilien während der Monate Februar, März und Juli untersucht (2). Seine nach dem Pettenkofer'schen Verfahren unter Anwendung großer (7375 bis 7620 CC. betragenden) Volume ausgeführten Bestimmungen ergaben für 1000 Vol. Luft während des Tages im Mittel 3,011 Vol. Kohlensäure (Minim. 2,85; Maxim. 3,17), während der Nacht 2,993 Vol. (Minim. 2,70; Maxim. 3,26); als Gesamtmittel von 51 Versuchen 2,953 Vol. und als Durchschnittszahl der im irischen Kanal und auf dem Ocean erhaltenen Resultate 3,00 Vol. Es scheint demnach festzustehen, daß der Kohlensäuregehalt der Seeluft unter verschiedenen Breitegraden und zu verschiedenen Jahreszeiten nahezu constant, während der verschiedenen Tageszeiten nicht merklich schwankend und immer erheblich geringer ist als jener der Landluft, und daß daher auch das Meer nicht dazu beitragen kann, den Kohlensäuregehalt der Luft des Continentes zu erhöhen. Lewy's höhere Resultate (4,63 Vol. im Mittel) setzt Thorpe auf Rechnung des angewandten analytischen (eudiometrischen) Verfahrens.

Atm. Luft,
Gehalt an
salpetrige.
Ammoniak.

A. Fröhde (3) hat Seine Ansichten über den Einfluss dargelegt, welchen das in der Luft enthaltene salpetrige Ammoniak auf die Verwitterung des Bodens, die Ernährung der Pflanzen und andere Vorgänge hat.

Atm. Luft,
Verunrei-
nigung der-
selben.

J. S. Stas (4) macht darauf aufmerksam, daß der in der atmosphärischen Luft beständig vorhandene Staub eine Quelle von Verunreinigung bildet, welche selbst bei gewöhnlicheren Versuchen nicht außer Acht zu lassen ist.

(1) Jahresber. f. 1865, 152. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 189; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 94; im Auszug J. pr. Chem. CI, 438; Zeitschr. Chem. 1867, 380; Chem. Centr. 1867, 796; Bull. soc. chim. [2] IX, 198; N. Arch. ph. nat. XXIX, 76. — (3) J. pr. Chem. CII, 46. — (4) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 112.

Reinste Salpetersäure und Salzsäure, die sich in einer Platinretorte, ohne den geringsten Anflug zu hinterlassen, verflüchtigen, geben immer einen gelben meistens eisenhaltigen Rückstand, wenn sie der Luft einige Zeit ausgesetzt waren oder wenn das Verdampfen bei Luftzutritt geschieht.

Das aus dem käuflichen Chlorammonium oder schwefels. Ammoniak dargestellte Ammoniak enthält nach Stas (1) immer kleine Mengen zusammengesetzter Ammoniake, welchen es seinen eigenthümlichen Geruch verdankt. Reines Chlorammonium (erhalten durch Kochen einer gesättigten Lösung des käuflichen Salzes mit $\frac{1}{10}$ Vol. concentrirter Salpetersäure bis zur Beendigung der Chlorentwicklung, Wiederauflösen des beim Erkalten auskrystallisirten Salzes und nochmaliges Erhitzen dieser Lösung mit $\frac{1}{30}$ Vol. Salpetersäure) und reines schwefels. Ammoniak (durch Erhitzen des käuflichen Salzes mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure bis zur beginnenden Zersetzung, Zusatz von etwas Salpetersäure und Erhitzen bis zur Entfärbung der Flüssigkeit dargestellt) liefern bei der Zersetzung durch Kalkhydrat vollkommen reines Ammoniak, dessen Geruch nur stechend und von dem des gewöhnlichen Ammoniaks sehr verschieden ist. Absolut reines Ammoniak erhielt Stas ferner durch mehrtägige Digestion von salpetrigs. Kali (aus 1 Kilogr. Salpeter) mit Kalilauge vom spec. Gew. 1,25 (15 Litern), gekörntem kohlenfreiem Zink (2) (3,5 Kilogr.) und Eisendraht, der an der Luft geglüht und hierauf im Wasserstoffstrom reducirt war (0,5 Kilogr.), und schließliche Destillation der Mischung oder zweckmäßiger, um der reichlichen Wasserstoffentwicklung

Ammoniak.

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, 49 ff.; Zeitschr. anal. Chem. VI, 423; Chem. News XV, 194, 217, 231. — (2) Kohlenfreies bleihaltiges Zink bereitete Stas durch Zusammenschmelzen von käuflichem Zink mit 5 pC. Bleiglätte. Die Legirung verhält sich gegen salpetrigs. Kali und Eisen wie reines Zink und entwickelt mit verdünnten Säuren sehr leicht Wasserstoffgas,

überhoben zu sein, der von dem Metall abgegossenen Flüssigkeit bei gelindem Kochen.

Metalla.
Rubidium.
Kieselfluor-
rubidium.

Rubidiumsalze verhalten sich nach F. Stolba (1) gegen Kieselfluorwasserstoff und lösliche Kieselfluormetalle den Kalisalzen ähnlich. Das *Kieselfluorrubidium*, RbFl , SiFl_3 , bildet, aus heißen Lösungen gefällt, ein deutlich krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskop aus durchsichtigen Würfeln in Combination mit dem Octaëder und Dodekaëder bestehend zeigt; der kalt gefällte Niederschlag ist weniger krystallinisch. Das spec. Gew. beträgt bei 20° , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 3,3383 (2). 1 Th. des Salzes erfordert bei 20° 614 Th., in der Siedehitze 73,8 Th. Wasser zur Lösung. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer; das spec. Gew. der bei 20° gesättigten ist 1,0013. In Säuren ist das Kieselfluorrubidium leichter als in Wasser, in Weingeist aber nicht löslich. Gegen Alkalien verhält es sich wie die Kalium- und Natriumverbindung und kann daher wie diese nach dem von Stolba angegebenen Verfahren (3) bestimmt werden; für kleinere Mengen läßt sich statt der normalen alkalischen Lauge auch ein gesättigtes titirtes Kalkwasser anwenden.

Kalium,
Natrium.
Kalihydrat.

Nach E. Schöne (4) krystallisirt Kalihydrat, $\text{K}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$, nicht wie Walter (5) fand in Rhomboëdern, sondern in modificirten Octaëdern, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Zusammensetzung des Hydrates, welches nach längerem Verweilen des krystallisirten im Vacuum über Schwefelsäure zurückbleibt, entspricht nach Schöne, wie auch nach den analytischen Resultaten von Walter, der Formel $\text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$.

- (1) J. pr. Chem. CII, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 92; Bull. soc. chim. [2] IX, 213. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 195. — (3) Jahresber. f. 1868, 677. — (4) Pogg. Ann. CXXXI, 147; Chem. Centr. 1867, 991; Zeitschr. Chem. 1867, 388 und 500; Bull. soc. chim. [2] VIII, 30. — (5) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. II, 14.

E. F. Chapman (1) findet zur Darstellung von reinem salpetrigs. Kali die Zersetzung des salpetrigs. Amyls mit-
 telst einer frisch bereiteten alkoholischen, nicht im Ueber-
 schufs anzuwendenden Kalilösung zweckmäßig. Die Mi-
 schung von 5 Th. des Aethers (durch Einleiten von sal-
 petriger Säure in Amylalkohol in bekannter Weise zu er-
 halten) mit der Lösung von 2 Th. Kalihydrat ist eine
 Stunde lang gelinde zu erwärmen, das abgeschiedene Salz
 mit Alkohol auszuwaschen und nach dem Auspressen im
 Wasserbad zu trocknen.

Salpetrigs.
Kali.

E. Schöne (2) hat im Anschluß an Seine Unter-
 suchungen über die Verbindungen des Schwefels mit den
 Metallen der alkalischen Erden (3) auch die über die Sul-
 fide der Alkalimetalle vorliegenden Angaben einer Revision
 unterworfen. Nach Seinen Versuchen sind das Monosulfid,
 Trisulfid, Tetrasulfid und Pentasulfid die einzigen be-
 stimmten Schwefelungsstufen der Alkalimetalle, welche auf
 trockenem Wege erhalten werden können. Die übrigen
 von Berzelius beschriebenen Polysulfide scheinen nur
 Gemenge, und die Bildung des einen oder des anderen
 Sulfides überhaupt nicht sowohl von der Anwendung der
 Reagentien und der Darstellungsweise, welche Berzelius
 vorgeschrieben hatte, als von der Temperatur abhängig zu
 sein. Schmilzt man Einfach-Schwefelkalium oder kohlen-
 Kali mit überschüssigem Schwefel in einem Porcellantiegel
 zusammen (4) und erhitzt man bei gleichbleibender Tem-
 peratur bis zum Constantbleiben des Gewichtes, so entsteht

Schwefelver-
bind. des
Kaliums und
Natriums.

(1) Laboratory I, 56; Zeitschr. Chem. 1867, 411; Zeitsch. anal.
 Chem. VI, 422. — (2) Pogg. Ann. CXXXI, 880; im Auszug Zeitschr.
 Chem. 1867, 371; Chem. Centr. 1867, 993; Bull. soc. chim. [2] VIII,
 167. — (3) Jahresber. f. 1861, 122; f. 1862, 127. — (4) Das Zusammen-
 schmelzen geschah unter Zuleitung von trockener Kohlensäure durch
 den durchlöcherten Tiegeldackel. Die entstandene Schwefelungsstufe
 wurde — unter der Annahme, daß der vierte Theil des angewandten
 Alkalis in schwefels. Salz übergegangen sei — aus dem Gewichte des
 erhaltenen Productes erschlossen.

Schwefelver-
bind. des
Kaliums und
Natriums.

bei möglichst niedriger Temperatur (bis höchstens 600°) *Kaliumpentasulfid*, in Dunkelrothglühhitze (bis 800°) *Tetrasulfid*, und in Hellrothglühhitze (bis 900°) *Trisulfid*; von Natrium wird in dunkler Rothgluth das *Trisulfid* erhalten. Wendet man nicht den Schwefel, sondern das kohlen. Alkali im Ueberschuß an, so bildet sich schon bei den niedrigsten Temperaturen Kalium- oder Natrium-Trisulfid. Durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes schwefels. Kali erhielt Schöne nicht das Tetrasulfid, das hierbei nach Berzelius entstehen soll, sondern niedrigere Stufen, annähernd der Formel K_4S_7 entsprechend. Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf rothglühendes kohlen. Kali bildet sich zuerst Sulfocarbonat als geschmolzene, dünnflüssige klare rothe Schichte, nach der Gleichung $2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2$. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt dasselbe in Trisulfid und Kohle: $2K_2CS_3 = 2K_2S_3 + C_2$. Das Trisulfid wird folglich nach diesem Verfahren nur mit Kohle gemengt erhalten. Bei dem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über glühendes schwefels. Kali ist die Zusammensetzung des Productes schwankend und sowohl von der Schnelligkeit des Gasstroms als von der Temperatur abhängig. Das von Berzelius auf diesem Wege erhaltene Sulfid K_4S_7 betrachtet Schöne daher als ein durch theilweise Zersetzung des Tetrasulfides entstandenes Gemenge. Ebenso geben auch die übrigen von Berzelius vorgeschriebenen Darstellungsweisen bei anderen Temperaturen abweichende Resultate. Das Verhalten der höheren Sulfide in der Weißglühhitze läßt sich nicht genauer untersuchen, da sie bei dieser Temperatur alle Gefäße angreifen, es scheint daher auch zweifelhaft, ob das Kaliumtrisulfid in der Weißglühhitze, wie Berzelius angiebt, wirklich in Bisulfid übergeht. Ueber das Letztere scheint Schöne keine weiteren Versuche angestellt zu haben. Auf nassem Wege erhielt Derselbe die folgenden Verbindungen. *Kaliummonosulfid* (1)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 116.

krystallisirt bei dem Verdunsten einer zur Hälfte mit ^{Schwefelver-} Schwefelwasserstoff gesättigten Kalilösung im Vacuum in ^{bind des} zerfließlichen vierseitigen durch Abstumpfungen modificirten, ^{Kaliums und} zuweilen tafelförmig ausgebildeten Prismen. Die Zusammen- ^{Natriums.} setzung dieser Krystalle, deren Bildung durch niedrige Temperatur begünstigt wird, entspricht der Formel $K_2S + 5H_2O$ oder $K_2H_2SO + 4H_2O$; sie scheinen dieselbe Verbindung zu sein, welche Berzelius als krystallisirtes Sulfhydrat beschrieb (1). Im Vacuum oder beim Erhitzen auf 150° hinterlassen sie das Hydrat $K_2S + 2H_2O$; in höherer Temperatur scheinen sie fast den ganzen Wassergehalt, ohne Verlust an Schwefelwasserstoff abzugeben (eine genaue Bestimmung war wegen der Corrosion des Glases durch die schmelzende Verbindung nicht möglich). Gewässertes *Kalium-sulfhydrat*, $K_2H_2S_2 + H_2O$, krystallisirt bei dem Verdampfen der vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen im Vacuum in gut ausgebildeten farblosen durchsichtigen Rhomboëdern mit glänzenden Flächen. Sie sind zerfließlich, verändern sich aber im Vacuum sowie beim Erhitzen auf etwa 170° nicht und geben ihr Krystallwasser erst zwischen 175 und 200° ab, wobei sie ihre Form beibehalten, ihre Durchsichtigkeit aber einbüßen. Das wasserfreie Sulfhydrat schmilzt in dunkler Rothgluth zu einer leicht beweglichen gelblichen Flüssigkeit, die sich allmählig dunkler färbt und beim Erkalten zu einem fleischroth gefärbten Kuchen von krystallinischer Structur erstarrt. Die Lösungen des Sulfhydrates reagiren alkalisch und entlassen beim Kochen die Hälfte ihres Schwefelwasserstoffgehaltes mit ziemlicher Leichtigkeit. Aber auch die Lösung des Monosulfides, selbst wenn sie freies Kali enthält, wird in der Siedehitze langsam zersetzt und scheint nach der Gleichung $K_2H_2SO + H_2O = K_2H_2O_2 + H_2S$ zuletzt reines Kalihydrat hinterlassen zu können. — Die Polysulfide er-

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. II, 32.

Schwefelver-
bind. des
Kaliums und
Natriums.

hielt Schöne durch Kochen der Lösungen des Sulfides oder Sulfidhydrates bei Luftabschluss mit der berechneten Menge von Schwefel. Das *Kaliumtetrasulfid* krystallisirt aus seiner Lösung im Vacuum in Aggregaten dünner orangerother Blättchen. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel $K_2S_4 + 2H_2O$. Sie sind sehr hygroskopisch und leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich. In der Wärme schmelzen sie zuerst in ihrem Krystallwasser, verlieren dasselbe später und hinterlassen zuletzt unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Schwefel einen geflossenen braunen Rückstand. Das Hydrat, $K_2S_4 + 8H_2O$ wird aus der concentrirten Lösung des Tetrasulfides und des Pentasulfides durch Zusatz von 90procentigem Alkohol als bräunlich-rothes Oel abgeschieden und zwar aus dem Pentasulfid unter Freiwerden von Schwefel, welcher von dem in der alkoholischen Lösung zurückbleibenden Sulfid aufgenommen wird. In Berührung mit absolutem Alkohol bilden sich in jenem Oel prismatische Krystalle aus, welche das vorhergehende Hydrat zu sein scheinen. Das *Kaliumpentasulfid* wurde nicht in fester Form erhalten. Schöne bestätigt, daß die Lösung desselben durch anhaltendes Kochen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und unterschweflgs. Salz zersetzt wird, wahrscheinlich nach der Gleichung $K_2S_5 + 3H_2O = K_2S_2O_3 + 3H_2S$, und daß sie in der Siedehitze noch Schwefel aufnimmt, der sich beim Erkalten in mikroskopischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Octaëdern abscheidet.

Sättigt man eine Lösung von Natriummonosulfid in der Siedehitze mit Schwefel, und mischt man die im Vacuum bis zur Syrupdicke concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol, so krystallisirt bei niedriger Temperatur nach einiger Zeit gewässertes *Natriumtetrasulfid*, $Na_2S_4 + 6H_2O$, in hellgelben aus glänzenden Krystallblättchen bestehenden Warzen, welche sehr hygroskopisch sind, sich leicht in Wasser, schwieriger in absolutem Alkohol lösen und aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt

werden. Sie schmelzen bei 25° zu einer rothen dicklichen Flüssigkeit und verlieren bei 100 bis 120° zwei Drittel ihres Wassergehaltes. Das hierbei zurückbleibende Hydrat, $\text{Na}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei stärkerem Erhitzen, giebt unter Aufkochen Wasser und Schwefelwasserstoff aus und hinterläßt nach dem Glühen ein zähes schwarzes Fluidum, das bei dem Erkalten zu einer gelblich-rothen Substanz, einem Gemenge von Polysulfid und schwefels. Salz erstarrt. Wurde jene syrupdicke Lösung, von welcher ein Theil zur Abscheidung des Tetrasulfides gedient hatte, für sich im Vacuum weiter verdampft, ohne sie mit Alkohol zu mischen, so lieferte sie bei niedriger Temperatur große zerfällische nierenförmige Krystallaggregate von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$. Da indessen aus der Mutterlauge dieser Krystallisation durch Alkohol wieder das Hydrat des Tetrasulfides, $\text{Na}_2\text{S}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, ausgeschieden wurde, so erscheint es zweifelhaft, ob dieselbe wirklich als krystallisirtes Pentasulfid oder [wie bei den correspondirenden Baryum- und Strontiumsulfiden (1)] als eine Mischung von Tetrasulfid und Schwefel zu betrachten ist.

Schwefelver-
bind. des
Kaliums und
Natriums.

A. Vogel (2) hat die Löslichkeit einiger Salze in Glycerin vom spec. Gew. 1,225 bestimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur (genauer ist diese nicht angegeben) erfordert

Löslichkeit
von Kal- und
Natriumsalzen
in Glycerin.

1 Th. KO, CO_2	KO, NO_3	KO, SO_3	$\text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 10\text{HO}$
Th. Glycerin 13,5	10	76	14,7*).

*) Die Löslichkeit ist aus dem Procentgehalt der Lösung und dieser (x) aus den spec. Gewichten des Glycerins (a), des Salzes (b) und der Lösung (c), nach der Formel $x = \frac{100b(c-a)}{c(b-a)}$ berechnet.

E. Reichardt (3) fand eine in dem Condensator einer Dampfmaschine gebildete Ablagerung aus fast reinen Kalkspathrhomboëdern bestehend, die bis zu 1 Millim. Seite hatten.

Calcium.
Kohlens.
Kalk.

(1) Jahresber. f. 1861, 126; f. 1862, 129. — (2) N. Repert. Pharm. XVI, 567; Zeitschr. Chem. 1867, 782. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXIX, 243.

Schwefels.
Kalk.

Ein Kesselstein aus einem mit Seewasser gespeisten
Dampfkessel ergab bei A. Völcker's (1) Untersuchung :

		Lösliche				
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3^*)$	CaO	MgO	SO_3	Cl	SiO_2	Fl
0,64	30,05	16,72	42,60	0,90	0,06	Spur
Alkalien und Verlust		Gebundenes Wasser			Feuchtigkeit	
0,54		7,48			1,01	

*) Mit Spuren von Phosphorsäure.

Im Wesentlichen bestand diese Incrustation demnach aus wasserfreiem schwefels. Kalk (72,42 pC.) und Magnesiahydrat (24,24 pC.) ohne eine Spur von kohlen. Salzen.

Bei dem Verdampfen einer wässerigen Lösung von Gyps und doppelt kohlen. Magnesia wird in Folge des Zerfallens der letzteren auch der schwefels. Kalk unter Bildung von kohlen. Kalk und schwefels. Magnesia zerlegt. T. St. Hunt (2) hat nun gefunden, daß der schwefels. Kalk aus solchen Lösungen unverändert krystallisirt, wenn das Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur in einer kohlen-säurehaltigen Atmosphäre erfolgt. Er sieht hierin die Erklärung des vergesellschafteten Auftretens von Gyps und Dolomit.

A. H. Church (3) hat die zahlreichen über die Löslichkeit des schwefels. Kalks vorliegenden Angaben (4) durch einige Bestimmungen mit natürlichem reinem Gyps controlirt. Es erforderte

	bei 18°,7	14°,2	20°,2	21°,2	18°,7
1 Th. CaO, $\text{SO}_3 + 2 \text{HO}$	443	447	421	419 Th. Wasser;	445 Th. mit
				Kohlensäure gesättigtes Wasser.	

Chlorkalk.

J. Kolb (5) hat Studien über das Verhalten und die Constitution des Chlorkalks veröffentlicht. Der concentrir-

(1) Rep. 35 Br. Assoc., Notices and Abstracts 39; J. pr. Chem. Cl, 497. — (2) Compt. rend. LXIV, 815; Instit. 1867, 146; Bull. soc. chim. [2] VIII, 181. — (3) Laboratory I, 418; Zeitschr. Chem. 1867, 735; Bull. soc. chim. [2] IX, 308. — (4) Jahresber. f. 1866, 164. — (5) Compt. rend. LXV, 580; Ann. ch. phys. [4] XII, 266; Bull. soc. chim. [2] IX, 82; J. pharm. [4] VI, 350; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 89; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 55.

teste Chlorkalk, welchen Er durch Sättigen von trockenem Chlorkalk. Kalkhydrat mit Chlor erhielt, entsprach als Ganzes betrachtet der Formel $3(\text{CaO}, \text{HO}) + 2\text{Cl} = 2(\text{CaO}, \text{HO}, \text{Cl}) + \text{CaO}, \text{HO}$ (1) (38,5 pC. bleichendes Chlor; 45,8 pC. Kalk; 24,7 pC. Wasser wurden gefunden). In diesem Producte sind das Wasser und sämmtlicher Kalk wesentliche Bestandtheile, die nicht ohne vollständiges Zerfallen der Verbindung entzogen werden können. Durch Wasser wird der feste Chlorkalk unter Abscheidung von Kalkhydrat gespalten. Aus den Erscheinungen bei successiver Behandlung mit kleinen Mengen von Wasser schließt Kolb wie früher Fresenius (2), daß der in Lösung gehende Antheil nach der Formel $\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl} + 2\text{HO}$ constituirt ist, während in dem trockenen Chlorkalk nach dem abweichenden Verhalten desselben gegen verschiedene Reagentien die Präexistenz der unterchlorigen Säure keine Wahrscheinlichkeit hat. Der feste Chlorkalk wird durch trocknes Chlor in der Kälte nicht verändert, der gelöste zerfällt damit nach der Gleichung $(\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl} + 2\text{HO}) + 2\text{Cl} = 2\text{CaCl} + 2\text{HO} + 2\text{ClO}$ in Chlorcalcium und freie unterchlorige Säure, welche, nachdem das überschüssige Chlor durch einen durchgeleiteten Luftstrom entfernt worden ist, abdestillirt werden kann. Trockener Chlorkalk zersetzt sich in der Wärme leicht und unter eigener Wärmeentwicklung in bekannter Weise in Chlorcalcium und chlors. Kalk, wobei das freiwerdende Wasser die Masse teigig macht; die Chlorkalklösung ist weniger leicht veränderlich (3). Auf den festen Chlorkalk wirkt directes Sonnenlicht langsam in derselben Weise wie Wärme, während es die Lösung unter Bildung von chlorigs. Salz zersetzt. Trockener Chlorkalk wird durch trockene Kohlensäure unter Entwicklung von Chlor vollständig zerlegt, während aus der wässerigen Lösung auch durch den größten

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. II, 206. — (2) Jahresber. f. 1861, 148. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 802.

Jahresbericht f. Chem. u. s. w. für 1867.

Ueberschufs von Kohlensäure höchstens die Hälfte des Kalks gefällt wird und zwar unter Abscheidung von unterchloriger Säure, welche auf das zurückbleibende Chlorcalcium nicht einwirkt; dasselbe Verhalten zeigt auch der feste Chlorkalk an feuchter Luft, wonach bei der Anwendung desselben als Desinfectionsmittel für Luft das wirksame Agens nicht freies Chlor, sondern unterchlorige Säure ist. Kolb's weitere Angaben über das Verhalten des Chlorkalks zu Säuren und oxydirbaren Substanzen enthalten nur Bekanntes; bezüglich der von Ihm für die Analyse des Chlorkalks angewandten Verfahrens vgl. den analytischen Theil dieses Berichtes.

Magne-
sium.
Verbindun-
gen desselben.

J. Parkinson (1) hat das Verhalten des Magnesiums zu einigen einfachen Stoffen und Verbindungen untersucht und zwar mit Resultaten, welche von denen früherer Untersuchungen zum Theil erheblich abweichen. Nach Parkinson verbindet sich Magnesium im zertheilten Zustande bei bestimmten Temperaturen mit Schwefel, Phosphor und Arsen, zersetzt Kohlensäure, Kohlenoxyd, schweflige Säure, manche Kohlenwasserstoffe und Metalloxyde. Erhitzt man Magnesiumfeile in einer Verbrennungsröhre, die zur Aufnahme der Substanz mit Kugeln versehen und mit einem Wasserstoffapparat verbunden ist, im Wasserstoffstrom zum Dunkelrothglühen und läßt man geschmolzenen Phosphor zufließen, so erfolgt die Verbindung unter heftiger Wärme- und Lichtentwicklung (die Glasröhre kann dabei zertrümmert werden). Auch durch Erhitzen gleicher Theile von rothem Phosphor und Magnesiumfeile in einem enghalsigen Kolben wird das *Phosphormagnesium* erhalten. Es bildet eine homogene, sehr harte und spröde und selbst in der Rothglühhitze nicht schmelzbare Masse von dunkelbrauner bis stahlgrauer Farbe und zeigt auf dem faserig krystallinischen Bruch halbmetalischen Glanz. Es zersetzt Wasser

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 125, 809; *Zeitschr. Chem.* 1867, 241, 447; *Chem. Centr.* 1867, 879.

unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Magnesia und wird von Salzsäure gleichfalls unter lebhafter Entwicklung von Phosphorwasserstoff gelöst. In trockener Luft scheint es haltbar zu sein, in feuchter wird es (wie durch Wasser) rasch verändert und zerfällt schließ-
 lich zu einem grauweißen Pulver. Die Zusammensetzung dieses Phosphormagnesiums entspricht nach Parkinson der Formel PMg_3 . Die von Blunt (1) als Phosphormagnesium beschriebene schwarze Substanz kann nach Seiner Ansicht nur ein Gemenge von Kohle, Magnesia und wenig Phosphormagnesium gewesen sein, da Phosphordampf auf dichtes Magnesium in der Dunkelrothglühhitze kaum ein-
 wirkt, Kohlensäure aber bei dieser Temperatur schon durch dasselbe zersetzt wird (s. u.). *Schwefelmagnesium* bildet sich, wenn man eine Mischung von Magnesiumfeile und Schwefel unter Ueberleiten von Schwefeldampf zum Dunkelrothglühen erhitzt (2). Es ist eine schwer schmelzbare, schwarzbraune schlackige Masse von glänzend stahlgrauem Bruch und zersetzt sich an feuchter Luft langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. *Arsenmagnesium* bildet sich unter heftiger Einwirkung, wenn eine Mischung von Magnesiumfeile und Arsen im Wasserstoffstrom langsam zum Rothglühen erhitzt wird (3 Th. Magnesium nahmen ungefähr 6,2 Th. Arsen auf); es ist chocoladebraun, von schwachem Metallglanz und feinkörnigem Bruch, sehr spröde und schwer schmelzbar, an der Luft schnell zu einem braunen Pulver zerfallend. — In Kohlenoxydgas und Kohlensäure verbrennt das zum Rothglühen erhitzte Magnesium mit starker Lichtentwicklung und unter Abscheidung von Kohle; auch schweflige Säure wird unter gleichen Bedingungen (wahrscheinlich unter Bildung von Magnesia und Schwefelmagnesium) zerlegt. Auf Grubengas scheint das Magnesium in der Glühhitze nicht erheblich einzuwirken;

Magnesium.
Verbindun-
gen desselben.

(1) Jahresber. f. 1865, 173. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 192.

aus Benzoldampf nimmt es bei so hoher Temperatur Kohle auf und wird schwarz und spröde. Kalk, Thonerde, Chromoxyd und Titansäure zerlegt es in der Glühhitze unter Feuererscheinung und unter Abscheidung von Substanzen, welche mit Wasser oder Salzsäure Wasserstoff entwickeln und an der Luft erhitzt verbrennen, aber ebensowenig als die im Vorhergehenden angeführten Producte von Parkinson genauer untersucht sind. Aus kohlen. Salzen wird Kohle abgeschieden (aus kohlen. Magnesia ein schwarzbraunes Pulver); Kieselsäure giebt je nach dem Mengenverhältniß, in welchem sie mit Magnesia erhitzt wird, verschiedene braune bis schwarze Producte, welche Gemenge von Siliciummagnesium und kiesels. Magnesia zu sein scheinen. Solche Gemenge entstehen auch bei dem Contact des glühenden Magnesiums mit Glas oder mit anderen Silicaten.

Magnesium-
Legirungen.

Parkinson (1) hat ferner die Legirungen des Magnesiums mit einer Reihe von Metallen dargestellt und zwar durch Schmelzen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom oder in größerem Maßstabe und mit schwer schmelzbaren Metallen durch Schmelzen im Thontiegel unter einem aus gleichen Theilen Flußspath und Kryolith, oder aus 1 Th. Flußspath und 2 Th. Chlornatrium bestehenden Fluß (das Magnesium muß seines geringen spec. Gew. wegen mit Draht an einem eisernen Stabe befestigt und in das geschmolzene Metall eingeführt werden). Sämmtliche Magnesiumlegirungen sind sehr spröde, etwas härter als die zusammensetzenden Metalle, in der Farbe denselben nahestehend, von körnigem oder krystallinischem Bruch; ihrer leichten Veränderlichkeit wegen scheinen sie keiner praktischen Anwendung fähig zu sein. Parkinson erhielt die Legirungen mit Natrium, Aluminium, Cadmium, Zink, Blei, Wismuth, Zinn, Antimon, Quecksilber, Silber, Gold

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 117; Zeitschr. Chem. 1867, 241; J. pr. Chem. CI, 375; Instit. 1867, 360; N. Arch. ph. nat. XXIX, 242.

und Platin, ferner eine Wismuth-Kupfer-Magnesium-, eine Kupfer-Gold-Magnesium- und eine Nickel-Kupfer-Magnesiumlegirung. Eisen, Kobalt und Nickel ließen sich nicht für sich mit Magnesium legiren, Zink nur durch Zusammenschmelzen im Wasserstoffstrom und Aluminium nur durch Schmelzen in einem mit Magnesia ausgefütterten Tiegel. Bezüglich der Angaben von Parkinson über die äußere Erscheinung aller dieser Legirungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Wöhler (1) erhielt metallisches Cerium nach folgen- Cerium.
dem Verfahren. Eine salzs. Lösung des gewöhnlichen (durch Glühen der gemengten oxals. Salze dargestellten) braunen Ceroxydes wurde mit ungefähr gleichviel Chlorkalium und Salmiak gemischt, zur Trockne verdampft, bis zur Verjagung des Salmiaks erhitzt und geschmolzen. Die erstarrte (in Wasser klar lösliche) Schmelze wurde zerkleinert, noch warm mit Stücken von Natrium gemengt in einen zum Glühen erhitzten Thontiegel geschüttet und nach eingetretener Reaction noch bis zum Verschwinden der Natriumflamme (aber nicht stärker) erhitzt. Die erkaltete Masse enthielt viele kleine Metallkügelchen, die sich nach dem Zerschlagen auslesen oder durch Auslaugen mit kaltem Wasser isoliren ließen; reichlicher und größer (theilweise 50 bis 60 Milligramm schwer) wurden dieselben erhalten bei Anwendung von Natrium in einem Stück, das auf den mit Chlorkalium bedeckten Boden des glühenden Tiegels gelegt und mit der zerkleinerten Salzmasse überschüttet wurde. Das so dargestellte Metall, das im Wesentlichen aus Cerium zu bestehen scheint, hat eine zwischen der des Eisens und Blei's liegende Farbe und auf polirten Schnitten lebhaften Glanz, der an der Luft unter blauem Anlaufen verschwindet. Es ist geschmeidig, läßt sich aus-

(1) Aus Nachrichten der K. Societät der Wissenschaften zu Göttingen 1867, Nr. 22 in Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 251; Zeitschr. Chem. 1868, 175; Ann. ch. phys. [4] XIII, 505; Bull. soc. chim. [3] IX, 463; Phil. Mag. [4] XXXV, 454; Sill. Am. J. [2] XLV, 254.

Cerium.

platten und fast wie Blei schneiden; sein spec. Gew. ist ungefähr = 5,5 bei 12°. Vor dem Löthrohr zum Glühen erhitzt, verglimmt das geschmolzene Metall zu braunem Oxyd, bei stärkerem Erhitzen verbrennt es explosionsartig mit dem glänzendsten Funkensprühen; das pulverige nicht geschmolzene Metall entzündet sich schon unter 100°. Mit Wasser giebt es nur in der Siedehitze eine schwache Wasserstoffentwicklung, von Salzsäure wird es unter heftiger Einwirkung gelöst, von concentrirter Salpetersäure in hellbraunes Oxyd verwandelt, von verdünnter leicht gelöst; das weiße Salz, welches nach dem Verdunsten dieser Lösung zurückbleibt, hinterläßt nach dem Glühen hellbraunes Oxyd von den Eigenschaften des Ceroxydes. Die Schmelze, in welcher die Metallkugeln enthalten sind, löst sich in Wasser unter Entwicklung von übelriechendem Wasserstoffgas und unter Abscheidung eines dunkel purpurfarbenen schimmernden Pulvers, das durch Abschlämmen isolirt werden kann und durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von beigemengtem pulverigem Metall und von grauem Oxyd oder basischem Salz zu befreien ist (das hierbei entwickelte Wasserstoffgas ist in Folge eines Siliciumgehaltes zuweilen selbstentzündlich). Diese aus glänzenden Krystallblättchen bestehende Substanz ist ein basisches Chlorür von der Formel $\text{CeCl} + 2\text{CeO}$, wahrscheinlich mit einem gewissen Gehalt an Lanthan und Didym. Sie färbt sich über der Gasflamme erhitzt unter Entwicklung von Salzsäure zuerst gelblich, später hellbraun. Von concentrirter heißer Salzsäure wird sie kaum angegriffen, von concentrirter Salpetersäure langsam zu einer farblosen Lösung aufgenommen und durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäure in eine weiße ohne Farbe in Wasser lösliche Masse verwandelt. — Wöhler führt noch an, daß die wässrige Lösung der oben genannten Schmelze mit Oxalsäure einen weißen Niederschlag giebt, der nach dem Glühen ein hellbraunes Oxyd hinterläßt, während die bei der Reinigung des Oxychlorürs erhaltene

salzs. Lösung bläuviolett ist und ein violettes oxals. Salz liefert, aus welchem durch Glühen ein Oxyd von dunklerer brauner Farbe erhalten wird.

H. Debray (1) machte Mittheilung über einige basische Thonerdesalze. Für den Niederschlag, welcher durch metallisches Zink aus einer Auflösung von Kalialaun unter Wasserstoffentwicklung sehr langsam (rascher, reichlicher und von krystallinischer Beschaffenheit, wenn die Einwirkung in einer Platinschale in der Siedehitze erfolgt) gefällt wird, fand Er die Formel $KO, SO_3 + 3[Al_2O_3, SO_3] + 9HO$. Derselbe ist fast unlöslich in concentrirter Salz- und Salpetersäure und wird nur von einer Mischung gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser angegriffen, er stimmt demnach in der Zusammensetzung und bis auf die krystallinische Beschaffenheit auch in seinen Eigenschaften mit dem Löwigit (2) überein. Bei mehrtägiger Digestion von fein gepulvertem kohlen. Kalk mit überschüssiger Alaunlösung entsteht ein feinpulveriger Niederschlag von der Formel $4 Al_2O_3, 3 SO_3 + 36 HO$, der ebenfalls krystallinische Beschaffenheit hat, sich aber von dem vorhergehenden durch seine leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren (selbst in heißer Essigsäure) unterscheidet. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung wird als durchsichtige Gallerte bei längerer Einwirkung von Zink auf eine Lösung von schwefels. Thonerde in der Kälte erhalten und bleibt nach dem Trocknen in durchsichtigen Stückchen von glasigem Bruch zurück. Erhitzt man Zink mit der Lösung der schwefels. Thonerde in einer Platinschale zum Sieden, so bildet sich allmählig ein körniger, in verdünnten Säuren gleichfalls leichtlöslicher Niederschlag (gegen 100° getrocknet) von der Formel $5 Al_2O_3, 3 SO_3 + 20 HO$.

Alumi-
nium.
Schwefels.
Thonerde-
salz.

Die merkwürdigen von Buff und Wöhler (3) im Silicium.

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 9; Zeitschr. Chem. 1867, 228; Chem. Centr. 1867, 859. — (2) Jahresber. f. 1861, 1024. — (3) Jahresber. f. 1857, 166.

Siliciumchloro-
form.

Jahre 1857 entdeckten Siliciumverbindungen, deren Zusammensetzung seit jener Zeit ein Gegenstand der Discussion und des Zweifels gewesen ist, sind von Friedel und Ladenburg (1) auf Grund theoretischer Vorstellungen einer neuen Untersuchung unterworfen worden, welche über ihre Constitution den befriedigendsten Aufschluss geliefert hat. Es gelang diesen Chemikern zunächst, den nach Buff und Wöhler dargestellten Siliciumchlortür - Chlorwasserstoff, $3\text{SiCl} + 2\text{HCl}$, welchem Wöhler (2) später die Formel $\text{Si}_3\text{Cl}_{10}\text{H}_4$ beigelegt hatte ($\text{Si} = 14$), durch oft wiederholte fractionirte Destillation in einen zwischen 35 und 37° , und einen zwischen 55 und 60° siedenden Antheil zu zerlegen, von welchen der letztere Chlorsilicium ist, der erstere aber die von Buff und Wöhler entdeckte Verbindung im reinen Zustande darstellt. Die Analyse derselben ergab die Formel SiHCl_3 , ($\text{Si} = 28$) mit welcher auch die Dampfdichte (gefunden $4,64$, berechnet $4,69$) übereinstimmt. Diese reine, von Friedel und Ladenburg als *Siliciumchloroform* bezeichnete Verbindung besitzt alle die wesentlichen Eigenschaften, welche Buff und Wöhler für die von Ihnen untersuchte Substanz beschrieben hatten; ihr mit Luft gemengter Dampf entzündet sich schon bei der Annäherung eines heißen Körpers. Von dem Siliciumchlorid, welchem sie im Aussehen und Geruch ähnlich ist, unterscheidet sie sich sogleich dadurch, daß sie von Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt wird. Mit Chlor zerfällt das Siliciumchloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach der Gleichung $\text{SiHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + \text{HCl}$; Brom scheint erst bei 100° einzuwirken. Das weiße Oxyd, welches bei der Zersetzung des Siliciumchloroforms durch Wasser entsteht und von Buff und Wöhler als Siliciumoxydhydrat,

(1) Compt. rend. LXIV, 359; Bull. soc. chim. [2] VII, 822; N. Arch. ph. nat. XXVIII, 364; J. pr. Chem. CI, 273; Zeitschr. Chem. 1867, 165; Chem. Centr. 1867, 577; Phil. Mag. [4] XXXIII, 451; Still. Am. J. [2] XLIV, 105; ausführlicher Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 118. — (2) Jahresber. f. 1868, 207.

3 SiO, 2 HO, (Si = 14) beschrieben worden war, für welches Siliciumoxyd, sogenanntes. aber Wöhler später die Formeln Si₆H₅O₁₀ oder Si₆H₄O₁₀ als wahrscheinlicher, Geuther (1) die Formel 2 SiO₂, HO (Si = 21) als die allein richtige betrachtete, stellten Friedel und Ladenburg dar, indem Sie das reine Chlortür mittelst einer Röhre, die in einen Trichter endigte, langsam in auf 0° abgekühltes Wasser destillirten und den schnell abfiltrirten, mit eiskaltem Wasser gewaschenen Niederschlag zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, zuletzt bei 150° trockneten. Seine Zusammensetzung entspricht in diesem Zustande der Formel Si₂H₂O₃. Die Bildung dieses Oxydes, welches die genannten Chemiker als *Siliciumameisensäureanhydrid* bezeichnen, erfolgt daher nach der Gleichung

$$2\text{SiHCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{Si}\Theta\text{H} \\ \text{Si}\Theta\text{H} \end{matrix} \Theta + 6\text{HCl}.$$

Durch Zersetzung mit absolutem Alkohol liefert das Siliciumchloroform einen Aether von der Formel SiH(C₂H₅)₃O₃, welcher in Berührung mit Natrium in normalen Kieselsäureäthyläther und Siliciumwasserstoff zerfällt (vgl. den Bericht über organische Chemie). Der *Siliciumwasserstoff* wird auf diesem Wege vollkommen rein erhalten. Er bildet ein farbloses Gas, im Wesentlichen mit den von Buff und Wöhler beschriebenen Eigenschaften (2), doch ist er nicht bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck, sondern nur in gelinder Wärme oder unter niedrigerem Druck, sowie im mit Wasserstoff verdünnten Zustande entzündlich. Nähert man den über Quecksilber aufsteigenden Blasen des Gases eine heiße Messerklinge, so entzünden sie sich unter Explosion, wodurch das Quecksilber hinreichend erwärmt wird, um die Entzündung der nachfolgenden Blasen zu bewirken; auch im Eudiometer entzündet sich das Gas bei Luftzutritt, wenn die aufgehobene Quecksilbersäule 100 bis 150 MM. beträgt. Bei der

(1) Jahresber. f. 1865, 191. — (2) Jahresber. f. 1857, 166; f. 1858,

Zersetzung mit Kalilauge liefert der reine Siliciumwasserstoff genau sein vierfaches Volum Wasserstoff, entsprechend der Gleichung $\text{SiH}_4 + 2 \text{KH}\Theta + \text{H}_2\Theta = \text{Si}\Theta_2\text{K}_2 + \text{H}_2$; es ist ihm demnach die Formel SiH_4 beizulegen. Die Analogie dieser Verbindungen des Siliciums mit den entsprechenden des Kohlenstoffs zeigt die folgende Zusammenstellung :

	(Nicht bekanntes)	Dreibasischer	
Chloroform	Ameisensäureanhydrid	Ameisensäureäther*)	Methylwasserstoff
CHCl_3	$\begin{array}{c} \text{C}\Theta\text{H} \\ \text{C}\Theta\text{H} \end{array} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{C}\text{H} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \Theta$	CH_4
Siliciumchloroform	Siliciumameisensäureanhydrid	Dreibasischer Siliciumameisensäureäther	Siliciumwasserstoff
SiHCl_3	$\begin{array}{c} \text{Si}\Theta\text{H} \\ \text{Si}\Theta\text{H} \end{array} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{SiH} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \Theta$	SiH_4

*) Jahresber. f. 1854, 550; f. 1863, 484.

Kieselakure.

E. Fremy (1) hat in einer vorläufigen Notiz über einige Resultate berichtet, welche Er bei der Untersuchung der verschiedenen Modificationen der Kieselsäure erhalten hat. Fremy bezeichnet die in Kalilauge unlösliche Modification als Kieselsäure, die lösliche (aus Fluorsilicium durch Wasser als Hydrat gefällte) als Metakieselsäure und legt den Salzen derselben die folgende Constitution bei :

Kiesels. Salze	Metakiesels. Salze
	(Säurehydrat $[3 \text{ SiO}_2], 3 \text{ HO}$)
$\text{SiO}_2, \text{RO}, 2 \text{ HO}$	$[3 \text{ SiO}_2], \text{RO}, 2 \text{ HO}$
$\text{SiO}_2, 2 \text{ RO}, \text{HO}$	$[3 \text{ SiO}_2], 2 \text{ RO}, \text{HO}$
$\text{SiO}_2, 3 \text{ RO}$	$[3 \text{ SiO}_2], 3 \text{ RO}$

Intermediäre Salze können bei beiden Säuren durch die Verbindung von Salzen der verschiedenen Reihen entstehen. Die durch Schmelzen von Quarz oder von metakiesels. Salzen mit überschüssigem Alkali zu erhaltenden kiesels. Salze der Alkalien sind krystallisirbar und werden durch Erhitzen nicht unlöslich; die metakiesels. Salze der Alkalien sind leicht löslich, unkrystallisirbar und im festen

(1) Compt. rend. LXIV, 243; Instit. 1867, 51; J. pharm. [4] V, 161; J. pr. Chem. CII, 60; Zeitschr. Chem. 1867, 239.

Zustand nur durch Ausfällen mit Alkohol zu erhalten; sie verlieren durch Glühen ihre Löslichkeit. Die aus den kiesel. Salzen durch Säuren abgeschiedene Kieselsäure soll im geglühten Zustande in alkalischen Flüssigkeiten (Genaueres ist nicht angegeben) unlöslich sein, die aus den metakiesel. Salzen isolirte dagegen auch nach dem Glühen ihre Löslichkeit bewahren.

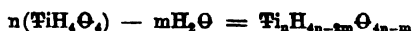
Ueber das Verhalten der Titansäure zu Glasflüssen und die Bildung der verschiedenen Modificationen der kry-
stallisirten Titansäure s. S. 7 ff.

Titan-
Titansäure.

J. Tütt-schew (1) hat im Anschluß an die S. 206 angeführte Untersuchung die Hydrate der Titansäure einer Revision unterworfen. Für das aus dem Titan-Chlorphosphor durch Einwirkung von feuchter Luft erhaltene fand Er nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung des normalen Hydrates TiH_4O_4 (gefunden 30,39 pC. Wasser, berechnet 30,51 pC.). Es geht bei 110 bis 120° unter Verlust von 15,50 pC. Wasser (berechnet 15,25 pC.) in das erste Anhydrid TiH_2O_3 über. Im Aeußeren und in seinen Eigenschaften ist das normale Hydrat dem durch Kochen mit Schwefelsäure erhaltenen ähnlich, für welches Tütt-schew nach dem Trocknen über Schwefelsäure dieselbe Formel fand (30,13 pC. Wasser). Das letztere (b. Titansäure- oder Metatitansäurehydrat) hinterläßt aber bei 120° das Hydrat $Ti_2H_4O_{10}$ (gef. Wassergehalt 22,32 pC., ber. 22,64 pC.); bei 140° das schon von Demoly beobachtete $Ti_2H_4O_8$ (gef. 12,98 pC., ber. 12,77 pC. Wasser). Das durch Fällung mit Ammoniak erhaltene Titansäurehydrat, für welches Demoly die Formel $3TiO_2 + 5HO = Ti_3H_{10}O_{11}$ aufgestellt hatte, fand Tütt-schew nach dem Trocknen im Vacuum = $Ti_2H_4O_8$ (gef. 25, 33 pC.; ber. 24,77 pC. Wasser). Bei 140° geht dasselbe in das Hydrat $Ti_2H_2O_6$ über (gef. 9,38 pC. ber. 9,89 pC. Wasser). Tütt-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 111; im Auszug Bull. soc. chim. [2] VIII, 320.

Titansäure. schew schließt aus diesen Resultaten, daß die Bildung einer Reihe von Titansäurehydraten aus dem normalen nach der allgemeinen Gleichung



erfolgt und daß auf die so entstandenen Polytitansäuren dieselbe Betrachtungsweise anwendbar ist, welche Wurtz (1) für die Polysiliciumsäuren dargelegt hat. Wir stellen im Folgenden alle über die Hydrate der Titansäure bis vorliegenden und keineswegs übereinstimmenden Angaben zusammen.

	Alte Formel	Neue Formel	Beobachter
a Titansäurehydrat (durch Ammoniak gefällt)			
Lufttrocken	$\text{TiO}_2 + 3\text{HO}$	TiH_4O_5	} Mers*
"	$\text{TiO}_2 + 2\text{HO}$	TiH_4O_4	
"	$3\text{TiO}_2 + 5\text{HO}$	$\text{Ti}_3\text{H}_{10}\text{O}_{11}$	Demoly**)
Im Vacuum getrocknet	$\text{TiO}_2 + \text{HO}$	$\text{Ti}_2\text{H}_4\text{O}_5$	Tüttschew
Ueber Schwefels. "	$\text{TiO}_2 + \text{HO}$	TiH_4O_5	Mers
Bei 60°	$4\text{TiO}_2 + 3\text{HO}$	$\text{Ti}_4\text{H}_4\text{O}_{11}$	Mers
" 100°	$2\text{TiO}_2 + \text{HO}$	$\text{Ti}_2\text{H}_4\text{O}_5$	Demoly, Mers
" 140°	$2\text{TiO}_2 + \text{HO}$	$\text{Ti}_2\text{H}_4\text{O}_5$	Tüttschew
Ueber Schwefelsäure im Vacuum	$2\text{TiO}_2 + \text{HO}$	$\text{Ti}_2\text{H}_4\text{O}_5$	Rose***)
Bei 140° oder im Vacuum	$3\text{TiO}_2 + 2\text{HO}$	$\text{Ti}_3\text{H}_4\text{O}_5$	Demoly

b oder Metatitansäurehydrat
(durch Kochen der schwefels. Lösung gefällt)

Ueber Schwefelsäure getr.	$\text{TiO}_2 + 2\text{HO}$	TiH_4O_4	Tüttschew
Bei 120° getrocknet	$3\text{TiO}_2 + 4\text{HO}$	$\text{Ti}_3\text{H}_4\text{O}_{10}$	Tüttschew
Lufttrocken	$\text{TiO}_2 + \text{HO}$	TiH_4O_5	Mers
Ueber Schwefelsäure oder bei 60°	$2\text{TiO}_2 + \text{HO}$	$\text{Ti}_2\text{H}_4\text{O}_5$	Mers
Bei 140° getrocknet	$3\text{TiO}_2 + 2\text{HO}$	$\text{Ti}_3\text{H}_4\text{O}_5$	Demoly, Tüttschew
Bei 100°	$3\text{TiO}_2 + \text{HO}$	$\text{Ti}_3\text{H}_4\text{O}_7$	Mers

Hydrat aus Titan-Chlorphosphor (S. 205), durch feuchte Luft gebildet

Ueber Schwefelsäure getr.	$\text{TiO}_2 + 2\text{HO}$	TiH_4O_4	Tüttschew
Bei 110-120° getrocknet	$\text{TiO}_2 + \text{HO}$	TiH_4O_5	Tüttschew

*) Jahresber. f. 1886, 197. — **) Jahresber. f. 1849, 270. — ***) Ann. Ch. Pharm. LII, 268.

Die von Weber zuerst beobachtete Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Titansäure ist von Tüttschew (1) genauer untersucht worden. Sie erfolgt nach ihm nur in der Wärme und liefert als einzige Producte Phosphoroxychlorid und eine neue feste Titanverbindung. Man erhält diese im reinen Zustande, indem man eine innige Mischung von 1 Mol. Titansäure (15 Grm.) und 3 Mol. Fünffach-Chlorphosphor (115 Grm.) in einer Retorte erhitzt und nach erfolgter Reaction noch längere Zeit erwärmt, um das gebildete Phosphoroxychlorid (mit einem kleinen Theil des festen Productes) zu verflüchtigen. Wendet man den Fünffach-Chlorphosphor in geringerer Menge an, so wird nicht alle Titansäure zersetzt. Die in der Retorte zurückbleibende neue Verbindung, welche Tüttschew als *Titanchlorphosphor* bezeichnet, ist eine citrongelbe undeutlich krystallinische Masse, deren Zusammensetzung der Formel $\text{TiPCl}_5 = \text{TiCl}_4 + \text{PCl}_5$ entspricht (2) und die demnach der von Casselmann (3) beschriebenen Verbindung des Zinnchlorides ($\text{SnCl}_4 + \text{PCl}_5$) analog ist; ihre Bildung scheint nach der Gleichung $\text{TiO}_2 + 3 \text{PCl}_5 = (\text{TiCl}_4 + \text{PCl}_5) + 2 \text{POCl}_3$ zu erfolgen. Sie löst sich in Aether ohne Zersetzung auf und bleibt bei dem Verdunsten der Lösung als gummiartige Masse zurück; auch von Phosphoroxychlorid wird sie in geringer Menge mit gelber Farbe gelöst, kann aber aus dieser Lösung durch Destillation nur schwierig wieder abgeschieden werden. Wasser (und feuchte Luft) zersetzen sie rasch. Bringt man die Verbindung neben Wasser und Aetzkalk unter eine Glocke, so hinterläßt sie nach einigen Tagen Titansäurehydrat, welches von Phosphorsäure vollkommen frei ist und nach längerem Stehen auch nur Spuren von Chlor enthält.

Verbindungen des Titanchlorides.

(1) In der Seite 15 angeführten Abhandlung. — (2) Zur Analyse wurde die Verbindung durch vieles Wasser zersetzt, die Titansäure durch Ammoniak gefällt und im Filtrat das Chlor und die Phosphorsäure bestimmt. — (3) Jahresber. f. 1862, 398.

Verbindun-
gen des Titan-
chlorides.

Auch R. Weber (1) hat jetzt über die Verbindungen des Titanchlorides mit einigen anderen Chloriden weitere Mittheilung gemacht. Der von Tüttschew (S. 205) beschriebene *Titanchlorid-Fünffach-Chlorphosphor* bildet sich nach Weber direct beim Erhitzen einer Mischung der beiden Chloride oder wenn die Dämpfe derselben durch ein erhitztes Glasrohr geleitet werden; die Verbindung bleibt aber nach diesem Verfahren mit unverbundenen Chloriden gemengt. Im reinen Zustande erhält man sie durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Dreifach-Chlorphosphor mit etwas überschüssigem Titanchlorid und schließliches gelindes Erhitzen im Chlorstrom, um den Ueberschuß des Letzteren zu verjagen. Nach Weber verflüchtigt sich die Verbindung beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen und verdichtet sich in der Kälte wieder zu einem gelben Pulver. Sie ist sehr hygroskopisch; in verdünnten Säuren löst sie sich zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit ein gelatinöser Niederschlag abscheidet. Auch *Titanchlorid-Phosphoroxychlorid*, $\text{TiCl}_4 + \text{POCl}_3$, bildet sich direct bei dem Eintropfen von Phosphoroxychlorid in überschüssiges Titanchlorid. Man erwärmt die erstarrende Mischung bis zum vollständigen Schmelzen und gießt nach dem Erkalten den flüssig gebliebenen Antheil von der Krystallmasse ab, welche die neue Verbindung darstellt. Sie ist farblos, leicht schmelzbar und sehr hygroskopisch. Eine Mischung von Titanchlorid und Chlorschwefel liefert in gleicher Weise durch Sättigen mit Chlorgas und schließliches gelindes Erwärmen des Productes in einem Chlorstrom *Titanchlorid-Schwefelchlorid*, $2[\text{TiCl}_4] + \text{SCl}_4$, als schwefelgelb gefärbtes Pulver, das durch stärkeres Erhitzen zerlegt wird, sehr zerfließlich ist und sich in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure, Titansäure und Salzsäure auflöst. Die von

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 452; im Aussug Zeitschr. Chem. 1868, 312.

Rose beschriebene Verbindung (1) scheint nur ein Gemenge gewesen zu sein.

Titanjodid, TiJ_4 , erhielt P. Hautefeuille (2) durch Titanjodid.
Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Titanchlorid unter allmählichem Erhitzen bis zum Sieden und wiederholte Destillation des braunen Productes im Wasserstoffstrom, bis der Dampf keine violette Färbung mehr zeigte. Es bildet sich auch bei wiederholtem Durchleiten der Dämpfe von Titanchlorid und Jod mit Wasserstoff durch eine lange theilweise zur Dunkelrothgluth erhitzte Röhre, in deren kälterem Ende es sich mit Jod gemengt verdichtet; so dargestellt ist es schwieriger zu reinigen. Das reine Titanjodid bildet eine brüchige Masse von braunrother Farbe und Metallglanz; es schmilzt bei 150° zu einer braungelben Flüssigkeit, erstarrt erst unter 100° zu voluminösen Octaedern, welche sich in einigen Tagen in seideglänzende Büschel von prismatischen Nadeln verwandeln. Es raucht an der Luft, geräth etwas über 360° ins Sieden und destillirt ohne Zersetzung. Die (bei 440° bestimmte) Dampfdichte wurde = 18,054 gefunden, während die berechnete normale 19,334 beträgt; der Dampf scheint daher bei verhältnismäßig niedriger Temperatur theilweise zu zerfallen. An der Luft verbrennt der überhitzte Dampf mit glänzender Flamme zu Jod und Titansäure. In Wasser löst sich das Titanjodid leicht und unter geringerer Wärmeentwicklung als das Chlorid; die Lösung bräunt sich an der Luft unter Abscheidung von Titansäurehydrat.

Das spec. Gew. der reinen aus Tantalchlorid durch Tantal,
Niob,
Ilnenium.
Tantalsäure.
ammoniakalisches Wasser gefällten und schwach geglühten Tantalsäure fanden H. Sainte-Claire Deville und Troost (3) = 7,35.

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. II, 445 — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 201; Zeitschr. Chem. 1867, 336; Chem. Centr. 1867, 878. — (3) In der auf S. 308 unter (1) angeführten Mittheilung.

Tantalchlorid.

Dieselben Chemiker haben (1) die Dampfdichte des Tantalchlorides (2) nochmals bestimmt und zwar mit einem vollkommen niobfreien Präparat, welches Delafontaine aus Tantalsäure bereitet hatte, die aus wiederholt umkrystallisirtem Fluortantalkalium abgeschieden war. Das niobfreie Tantalchlorid ist blafsgelb und krystallisirbar; es schmilzt bei $211^{\circ},3$ und kocht (unter 753 MM. Druck) bei $241^{\circ},6$. An feuchter Luft zersetzt es sich so schnell, daß auch die zur Dampfdichtebestimmung angewandte Probe eine kleine Menge Tantalsäure enthielt, welche (wegen der unvollständigen Löslichkeit des Tantalchlorides in Kalilauge) nicht in Rechnung gezogen werden konnte. Die Analyse ergab

	Berechnet für $TaCl_5$ ($Ta = 182$)
Ta 51,25	50,62
Cl 48,75	49,38

Die (bei 360° bestimmte) Dampfdichte wurde = 12,8 und in einem zweiten bei 440° , aber mit einer ungentügenden Menge von Substanz ausgeführten Versuch = 13,0 gefunden, während die für die Formel $TaCl_5 = 2$ Vol. (3) berechnete Dichte 12,5 beträgt. Bei achtmaligem Ueberleiten dieses Tantalchlorides in Dampfform über glühende (etwas niobhaltige) Tantalsäure änderten sich beide nicht (eine kleine Menge Niob ging in das Chlorid über); ein Tantaloxychlorid läßt sich demnach synthetisch nicht erhalten.

Auch R. Hermann (4) hat die Zusammensetzung des Tantalchlorides, für welches Er die Formel $TaCl_5$ als die richtige betrachtet ($Ta = 68,8$), nochmals mit folgendem Resultat bestimmt.

Gefundene Zusammensetzung	Berechnet für $TaCl_5$ (5)
Ta 48,67	49,21
Cl 51,33	50,79.

(1) Compt. rend. LXIV, 294; Bull. soc. chim. [2] VIII, 173; Instit. 1867, 57; im Auszug N. Arch. ph. nat. XXVIII, 166; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 357; Zeitschr. Chem. 1867, 189. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 17; f. 1865, 211; f. 1866, 202. — (3) $H_2O = 2$ Vol. — (4) In der S. 209 unter (1) angeführten Abhandlung. — (5) Hermann giebt die unrichtig berechnete theoretische Zusammensetzung Ta 48,96; Cl 51,04 pC.

Hermann (1) hat die von Marignac (2) aufgestellte Ansicht über die Constitution der Tantal- und Niobverbindungen kritisiert und Dessen Einwände gegen die Richtigkeit der Hermann'schen Resultate erwidert. Er beharrt dabei, der Niobsäure die Formel NbO_3 , der in den Columbiten angeblich enthaltenen niobigen Säure die Formel Nb_2O_5 , sowie der Tantalsäure die Formel TaO_3 ($\text{Ta} = 68,8$) beizulegen und giebt eine Zusammenstellung der analytischen Resultate, welche von verschiedenen Forschern für die Tantalverbindungen erhalten worden sind, nebst der für die Formel TaO_3 ausgeführten Berechnung.

Constitution
der Tantal-
und Niobver-
bindungen.

Auf diese Abhandlung, sowie auf eine Erwiderung von Marignac (3), welcher Hermann's Argumentation ungegründet und Dessen analytische Methoden fehlerhaft findet und zugleich die Nichtexistenz des Ilmeniums bespricht, und ferner auf eine abermalige Replik von Hermann (4) können wir nur hinweisen. Hermann kommt in dieser letzteren Notiz nochmals auf das Verfahren zur Prüfung der Niob- und Ilmensäure mittelst Zinn und Salzsäure zurück; Er giebt jetzt an, daß ein Gemenge der Säuren des Niobiums und Ilmeniums wie reine Niobsäure eine blaue Lösung liefert, die aber an der Luft durch Grün in Braun übergeht. Reine Niobsäure giebt nach Ihm ferner mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein rein blaues, Ilmenium-haltige Säure dagegen ein braunes Glas. Mittelst dieser Reactionen hat Hermann gefunden, daß in den Mineralien, welche niobige Säure enthalten, gewöhnlich auch Säuren des Ilmeniums vorkommen, und daß reine Niobsäure bis jetzt noch unbekannt gewesen ist; auch die von Marignac untersuchte Säure soll zum größten Theil

Ilmensäuren,
Niobsäure.

(1) Bull. de la société impériale des naturalistes de Moscou 1867, 270; J. pr. Chem. C, 385; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 898; Bull. soc. chim. [2] VIII, 171. — (2) Jahresber. f. 1865, 198, 210; f. 1866, 200, — (3) J. pr. Chem. CI, 459; Zeitschr. Chem. 1868, 91. — (4) J. pr. Chem. CII, 399.

Ilmensäuren,
Niobsäure.

aus ilmeniger Säure bestanden haben. Nach Marignac sind dagegen die Farbenercheinungen, welche bei der Behandlung der Niobsäure mit Zinn und Salzsäure auftreten, mit dem Concentrationsgrad der angewandten Säure und je nach der Anwesenheit kleiner Mengen fremder Metalloxyde wechselnd und daher keineswegs charakteristisch.

Gemenge von
Niobsäure
und Titansäure.

Marignac (1) hat nun Seinerseits zur Begründung der Ansicht, daß die vermeintlichen im Aeschnit enthaltenen Ilmensäuren nur Gemenge von Titansäure und Niobsäure sind, die Resultate Seiner Untersuchungen über die Trennung dieser beiden Säuren und über die Zusammensetzung des Aeschnits ausführlich dargelegt. Nach Seiner Beobachtung verlieren alle Reactionen, welche für die reine Niobsäure und Titansäure charakteristisch sind, bei Gemengen dieser beiden Säuren ihre Anwendbarkeit. Die Lösung der Titansäure in concentrirter Schwefelsäure erfordert eine Verdünnung mit 5 bis 6 Volumen Wasser, um in der Siedehitze gefällt zu werden, die Lösung der Niobsäure kaum ein gleiches Volum Wasser. Löst man dagegen gleiche Mengen von Niobsäure und Titansäure in concentrirter Schwefelsäure, so tritt die Fällung der beiden Säuren ebenfalls erst nach Zusatz des 5 bis 6fachen Volums Wasser ein, und ebensowenig gelingt die Scheidung bei Anwendung verdünnterer Lösungen in niedrigerer Temperatur. Schmilzt man Titansäure (1 Th.) mit kohlen. Kali (10 Th. krystallisirtes doppelt kohlen. Salz), so bleibt bei der Behandlung der Schmelze mit kochendem Wasser die Säure bis auf etwa 1 pC. als unlösliches saures titans. Salz zurück; die Niobsäure giebt bei gleicher Behandlung, wenn genügend stark und anhaltend erhitzt wurde, ein in

(1) N. Arch. ph. nat. XXIX, 265; Ann. ch. phys. [4] XIII, 5; im Auszug J. pr. Chem. CII, 448; Zeitschr. Chem. 1867, 721. Das auf die Scheidung der Niobsäure von Titansäure Bezügliche auch Zeitschr. anal. Chem. VII, 106.

Wasser lösliches Product. Ein Gemenge von 20 Th. Titansäure und 80 Th. Niobsäure geht aber ebenfalls fast vollständig in Lösung und der geringe, etwa 6 pC. vom Gewicht der Säuren betragende Rückstand enthält Titansäure und Niobsäure. Aehnliche Resultate werden mit kohlen. Natron erhalten. Das mit kohlen. Kali und Titansäure dargestellte Schmelzproduct giebt mit verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme eine klare Lösung, die sich einige Tage unverändert erhält; die wässrige Lösung der Niobsäureschmelze wird durch verdünnte Schwefelsäure schon bei schwachem Erhitzen vollständig gefällt. Gemenge von Titansäure und Niobsäure geben dagegen je nach dem Verhältniß der beiden Säuren wechselnde Resultate; eine solche 30 pC. Niobsäure enthaltende Mischung gab in der verdünnten schwefels. Lösung erst in der Siedehitze eine Fällung. Bei allen diesen Reactionen bestimmt die in dem Gemenge vorwiegende Säure das Verhalten der anderen, und eine Scheidung ist daher mittelst keiner derselben zu erreichen. Da aber bei dem Schmelzen mit kohlen. Alkali und nachheriger Behandlung mit Wasser die Menge des unlöslichen Antheils mit steigendem Titansäuregehalt zunimmt, und umgekehrt mit zunehmendem Gehalt an Niobsäure auch ein größerer Gehalt der Säure in Lösung geht, so hält Marignac ein hierauf gegründetes Verfahren unter Einhaltung bestimmter Bedingungen wenigstens zu einer annähernden Schätzung des Verhältnisses der beiden Säuren für geeignet. Er empfiehlt zu diesem Zweck etwa 0,5 Grm. der Mischung von Titan- und Niobsäure in einem Platintiegel mit dem 5fachen Gewicht kohlen. Natrons zuerst vorsichtig bis zum Schmelzen und dann etwa 3 Minuten über dem Gebläse zu erhitzen, den Tiegel und Deckel mit kochendem Wasser auszuwaschen, die bis auf das 1000fache der angewandten Säure verdünnte Flüssigkeit 10 Minuten im Sieden zu unterhalten und endlich nach 1- bis 2tägigem Stehen zu filtriren. Der ungelöste Antheil, welcher nach Marignac's Vermuthung die Titansäure in der Form des

Gemenge von
Niobsäure
und Titan-
säure.

Gemenge von
Niobsäure
und Titan-
säure.

Salzes Na_2O , 5TiO_2 und die Niobsäure als Na_2O , Nb_2O_5 enthält, wird nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen, das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat in der Siedehitze gefällt und ein nach längerem Kochen noch gelöst gebliebener Antheil durch Ammoniak abgeschieden. Die Resultate, welche Marignac nach diesem Verfahren erhielt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (die Zahlen der letzten Columnne sind aus dem gelöst gebliebenen Antheil berechnet).

Angewandte Säuremischung		Unlöslicher Rückstand	Gelöste Säure	In 100 Th. des unlöslichen Rück- standes enthaltene Säure
TiO_2	Nb_2O_5			
0	100	1,48	98,80	—
10,04	89,96	3,48	97,54	—
21,38	78,62	12,02	90,63	77,96
22,61	77,39	10,91	90,84	83,98
29,94	70,06	20,58	82,53	84,85
33,72	66,28	29,33	76,21	81,10
38,94	61,06	37,32	68,35	84,78
43,40	56,60	52,60	55,20	85,17
44,17	55,83	50,45	57,17	84,89
46,82	53,18	60,17	48,30	85,92
47,79	52,21	68,18	41,76	86,40
50,46	49,55	—	36,20	—
54,05	45,95	85,42	26,11	86,49
63,71	36,29	103,30	9,89	87,22
64,19	35,81	105,33	9,33	86,06
64,21	35,79	100,96	11,22	87,93
69,19	30,81	110,41	4,84	86,64
72,92	27,08	108,10	6,61	86,39
78,92	21,08	111,13	1,79	88,37
81,14	18,86	113,14	2,29	86,36
86,96	13,04	112,82	1,49	87,81
100	0	114,81	0,95	86,27

Der Vergleich mit diesen Werthen erlaubt den Niobsäuregehalt eines Gemenges von Titansäure und Niobsäure, wenn derselbe zwischen 30 und 75 pC. beträgt, ohne grösseren Fehler als höchstens 5 pC. zu bestimmen; außerhalb der angegebenen Grenzen sind dagegen die Resultate ohne nochmalige Prüfung der Producte nicht brauchbar. Zur Erleichterung des Vergleichs dient die folgende aus den vorhergehenden Daten berechnete Tabelle, welche nur die Gewichtsbestim-

mung des gelösten Antheils der Säure voraussetzt. Unter A ist die Menge der gelösten Säure für 100 Th. der angewandten Mischung, unter B der entsprechende Gehalt dieser Mischung an Niobsäure gegeben.

A	98,8	97,5	95	90	85	80	75	70	65
B	100,0	90	84	76,9	72,8	68,4	65,1	62,8	59,8
A	60	55	50	45	40	35	30	25	20
B	57,5	55,5	53,8	52,3	50,9	49,5	47,8	45,9	43,4
A	15	10	5	2,5	0,7				
B	40,4	36,3	30,0	21,5	0.				

Gemenge von
Niobsäure
und Titan-
säure.

Eine etwas genauere Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden Säuren beruht darauf, daß die Reduction der Niobsäure durch Zink in verdünnter saurer Lösung bei Gegenwart von Fluormetallen nicht erfolgt, während die Titansäure unter allen Umständen reducirt wird und daher mittelst übermangans. Kali bestimmt werden kann. Man schmilzt 0,5 Grm. der Säure mit 1,5 Grm. saurem Fluorkalium bis zur Auflösung, löst die Schmelze durch Digestion in 250 CC. Salzsäure (spec. Gew. 1,025) und bringt die erkaltete Lösung mit einem Zinkstabe in einen zu verschließenden Kolben, aus welchem der entwickelte Wasserstoff durch eine unter Wasser mündende Gasleitungsröhre entweichen kann. Nach 24 Stunden ist die Reduction der Titansäure erfolgt; man entfernt das Zink aus der blafsgrün gefärbten Flüssigkeit und bestimmt die Menge des Titansesquioxides mit einer titrirten Lösung von übermangans. Kali. Auch diese Methode liefert kein ganz genaues Resultat, da die Reduction der Titansäure in verdünnter Lösung nicht vollständig ist und keine äußere Erscheinung darüber Aufschluß giebt, während mit stärkerer Säure auch die Niobsäure theilweise unter brauner Färbung reducirt werden kann. Marignac theilt eine Reihe von Bestimmungen nach diesem Verfahren mit; Er empfiehlt die mit Fluorkalium erhaltene Schmelze in Salzsäure von spec. Gew. 1,01 aufzulösen, wenn es sich um die Nachweisung kleiner Mengen von Titansäure in Niobsäure handelt, dagegen eine Säure von spec. Gew. 1,02

Gemenge von
Niobsäure
und Titan-
säure.

anzuwenden, wenn die Titansäure den Hauptbestandtheil des Gemisches bildet. Nach den beiden im Vorhergehenden beschriebenen Methoden hat Marignac nun das Säuregemenge untersucht, welches bei der Analyse des Aeschynits erhalten wird. (Vgl. den mineralogischen Theil dieses Berichtes.) Das spec. Gew. der geglähten Säuren betrug 2,465. 100 Th. derselben ergaben I. durch Schmelzen mit kohlens. Natron, Auskochen mit Wasser und Bestimmung des Rückstandes und des gelösten Antheils; II. durch Schmelzen mit saurem Fluorkalium, Lösen in Salzsäure und weitere Behandlung wie angegeben :

	I.		II.	
Nb_2O_5	55,6	56,8	60,2	58,4
TiO_2	44,4	43,7	39,8	41,6

Marignac vermuthet, daß diese allerdings noch ungentügende Uebereinstimmung auf das Verhältniß $2 Nb_2O_5 : 5 TiO_2$ deutet, welches 56,96 pC. Niobsäure und 43,04 pC. Titansäure erfordert. Die Kaliumfluordoppelsalze, welche aus diesen Säuren dargestellt wurden und nach der Reinigung durch fractionirte Krystallisation den größten Theil derselben repräsentirten, stimmten in Krystallform, Löslichkeit, Zusammensetzung und allen anderen Eigenschaften vollkommen mit dem Titanfluorkalium und Nioboxyfluorkalium überein. Marignac schließt daher, daß die metallischen Säuren des Aeschynits sicherlich zum größten Theil, wahrscheinlich aber ausschließlich aus Titansäure und Niobsäure bestehen und daß die Annahme einer neuen Säure in demselben keine Berechtigung hat.

Nioboxyde.

Das braune Oxyd, in welches die Niobsäure durch Einwirkung von Zink in stark saurer und concentrirter Lösung, sowie in weniger concentrirter bei Gegenwart von Fluorwasserstoff verwandelt wird, fand Marignac (1) (durch volumetrische Bestimmung mit übermangans. Kali) nach der Formel Nb_2O_5 zusammengesetzt. Die Zusammen-

(1) In der S. 210 angeführten Abhandlung.

setzung des blauen Oxydes, welches in möglichst neutralen und von Fluormetallen freien Lösungen durch Reduction entsteht, liefs sich nicht bestimmen.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (1) haben das Nioboxychlorid synthetisch dargestellt, indem Sie den Dampf von reinem Niobchlorid (Schmelzp. 194° , Siedep. 240°) zu oft wiederholten Malen über reine Niobsäure strömen liefsen, die in einem Platinschiffchen in einer zum Rothglühen erhitzten Röhre enthalten war, durch welche gleichzeitig ein Strom von trockener Kohlensäure geleitet wurde. Die Niobsäure verschwand allmählig, und statt des schmelzbaren Niobchlorides $NbCl_5$ wurde eine weifse seidige, nicht schmelzbare und gegen 400° flüchtige Substanz mit allen Eigenschaften des Nioboxychlorides erhalten. Die Reaction erfolgt (wie bei der Bildung des Phosphoroxychlorides aus Phosphorsäureanhydrid und Phosphorchlorid) nach der Gleichung $Nb_2O_5 + 3NbCl_5 = 5NbOCl_3$; sie ist die umgekehrte von jener, nach welcher das Nioboxychlorid zerfällt, wenn es in indifferenten Gasen heftig geglüht wird (2).

Nioboxychlorid.

E. Zettnow (3) hat Beiträge zur Kenntnifs des Wolframs und seiner Verbindungen geliefert. Zur Darstellung der Wolframsäure fand Er Scheibler's Methode (4) am zweckmässigsten. Die ohne Zusatz von Salzsäure eingedampfte Lauge liefert eine reichliche Krystallisation des Salzes $NaO, WO_3 + 2HO$, das durch Umkrystallisiren rein erhalten wird; aus der Mutterlauge gewinnt man nach der Neutralisation durch Salzsäure und Verdunsten das saure Salz $3NaO, 7WO_3 + 16HO$, alle Niobsäure bleibt in dem in Wasser unlöslichen Antheil der Schmelze zurück. Der Versuch den gepulverten Wolfram durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz

Wolfram.

Wolframsäure.

(1) In der S. 208 angeführten Mittheilung. — (2) Jahresber. f. 1865, 207. — (3) Pogg. Ann. CXXX, 16, 240; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 282, 385; Zeitschr. anal. Chem. VI, 229, 349; Bull. soc. chim. [3] VIII, 37, 174. — (4) Jahresber. f. 1861, 215.

Wolfram-
säure.

von Salpetersäure zu zersetzen, ergab kein günstiges Resultat, sofern bei dieser Behandlungsweise nur 12,8 pC. Wolframsäure, bei der Zersetzung durch Salz- und Salpetersäure dagegen 23 pC. erhalten wurden. Scheidet man die Wolframsäure aus dem Natronsalz nach Scheibler's Verfahren ab, so ist sie leichtlöslich in Ammoniak. Ein in Ammoniak nur schwierig, leicht aber in kohlenst. Natron lösliches Hydrat entsteht, wenn man $1\frac{1}{2}$ Th. des neutralen oder 3 Th. des sauren Natronsalzes mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt (Glasgefäße springen), unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis zur beginnenden Verdampfung der Schwefelsäure im Sieden unterhält, hierauf mit Wasser verdünnt, auswascht (zuletzt ist dem Waschwasser etwas Schwefelsäure zuzusetzen, um das Durchfließen der Säure zu hindern) und nun den Rückstand abermals mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verdampfen der letzteren erhitzt. Die gewaschene lufttrockene Säure ist hellcitrongelb mit einem Stich ins Grünliche. Ihr Wassergehalt beträgt, nach dem Trocknen

bei 50°	120-180°	200°
3,7 pC.	2,5 pC.	1,74 pC.

entspr. der Formel $2 \text{WO}_3 + \text{HO}$ $3 \text{WO}_3 + \text{HO}$ $4 \text{WO}_3 + \text{HO}$;

durch Glühen nimmt sie eine hellere Farbe an. Wasserfreie krystallisirte Wolframsäure (1) erhielt Zettnow bei einem zur Reduction der Säure mittelst Wasserstoff angestellten Versuch, als die Entwicklung des Wasserstoffs zufällig nach kurzer Zeit unterbrochen wurde, in gelblich grün gefärbten mikroskopischen Quadratocäedern, welche in dem am stärksten erhitzten Röhrentheil am Besten ausgebildet waren, und deren spec. Gew. bei 17° 7,232 betrug (das der gefällten und geglühten amorphen Säure ergab sich bei derselben Temperatur = 7,160). — Zettnow macht ferner einige auf das analytische Verhalten der Wolfram-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 142.

säure bezügliche Angaben. Die Lösung des einfach-wolframs. Natrons wird durch schweflige Säure, Jodwasserstoff, Blausäure, Oxalsäure und Weinsäure nicht gefällt; jedoch hindern diese Säuren nicht die Fällung durch Mineralsäuren. Erhitzt man die Lösung der wolframs. Salze mit Essigsäure, so erzeugen Mineralsäuren (wie bei Anwesenheit von Phosphorsäure) keine Fällung mehr, diese tritt aber wieder ein, wenn die Lösung vorläufig mit Ammoniak neutralisirt wurde. Lösungen, welche 1 Th. Wolframsäure in 10000 Th. enthalten, geben mit Zink und Schwefelsäure nur noch eine spurweise blaue Färbung, werden aber durch Ferrocyankalium, essigs. Blei und Zinnchlorür noch gefällt oder getrübt; Lösungen mit 0,005 pC. Wolframsäure geben auch mit diesen nur eine schwache, bei der doppelten Verdünnung aber keine Reaction mehr (nur essigs. Blei bewirkt noch Opalisiren). Zur Bestimmung der Wolframsäure in löslichen neutralen Salzen empfiehlt Zettnow, ihre mit Essigsäure angesäuerte Lösung in der Siedehitze mit einer zehntelnormalen Lösung von essigs. Blei zu fällen. Der in Wasser fast absolut unlösliche Niederschlag (PbO , WO_3) scheidet sich gegen das Ende der Fällung rasch ab und wird schwer und krystallinisch; die Beendigung des Versuchs läßt sich daher mit Sicherheit durch Prüfung einer klar abfiltrirten Probe erkennen. Lösliche saure Salze sind zuvor durch Zusatz von kohle. Natron in neutrale gewöhnliche wolframs. Salze zu verwandeln und dann mit Essigsäure schwach zu übersättigen; unlösliche Salze durch Schmelzen mit kohle. Natron zu zerlegen. Der Versuch, die Wolframsäure durch Zink und Salzsäure zu reduciren und das erhaltene blaue Oxyd durch übermangans. Kali volumetrisch zu bestimmen, ergab wegen der Unmöglichkeit, stets dieselbe Oxydationsstufe zu erhalten, kein befriedigendes Resultat.

Wolframsäure.

Metallisches Wolfram erhielt Zettnow I. durch Reduction der Säure im Kohlentiegel in der Form gelblich-weißer Krystallblättchen (scheinbar quadratische Prismen mit Octa-

Wolframsäure.

öder und Endfläche) vom spec. Gew. 17,20 (bei 170°); II. durch Reduction mit Wasserstoff in der Weißglühhitze (1) in quadratischen glänzenden Blättchen vom spec. Gew. 16,6; III. durch Reduction mit Wasserstoff in Hellrothglühhitze als dunkelbraunes undeutlich krystallinisches Pulver vom spec. Gew. 18,447 (bei 17° wie das vorhergehende); IV. durch Glühen von Wolframsäure mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium als amorphes schwarzbraunes Pulver (2), das sich beim Auswaschen und Trocknen theilweise oxydirte und an der Luft erhitzt noch unter der Rothglühhitze zu Wolframsäure verbrannte. Ein ähnliches amorphes Product wird auch beim Durchleiten eines starken electrischen Stromes durch glühend geschmolzenes einfach wolframs. Natron (3) erhalten (als Kathode dient der Platintiegel, welcher das geschmolzene Salz enthält, als Anode ein starker Eisendraht; Platindraht wird durch das ausgeschiedene Metall angegriffen und blättert sich ab), aber nur in geringer Menge und wahrscheinlich secundär durch die Einwirkung des abgeschiedenen Natriums. Beim Schmelzen der Wolframsäure mit Cyankalium unter Luftzutritt bildet sich nur wolframs. Kali, während Cyan entweicht.

Von der erheblichen Zahl wolframs. Salze, welche Zettnow dargestellt und analysirt hat, führen wir, da die meisten derselben bereits bekannt sind, nur die folgenden an. *Siebendrittelfach-wolframs. Kali*, $3\text{ KO}, 7\text{ WO}_3 + 8\text{ HO}$, krystallisirt mit diesem bis jetzt nicht beobachteten Wassergehalt (4) allmählig aus einer Mischung der Lösungen des $\frac{1}{3}$ fach wolframs. Natrons und überschüssigen salpeters. Kalis. Ein *Barytsalz* von der Formel $2(\text{BaO}, \text{WO}_3) + 5\text{ HO}$ wird als zarter weißer Niederschlag erhalten, wenn man die mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung des

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 305; f. 1856, 372; ferner Jahresber. f. 1855, 372. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 184. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 335. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 216.

$\frac{7}{8}$ fachs. Natronsalzes so lange im Sieden unterhält, bis sie durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird, alsdann mit Chlorbaryumlösung versetzt und abermals zum Sieden erhitzt. Fast sämmtlicher Baryt geht in den Niederschlag über, der leicht durch das Filtrum fließt und deshalb durch Decantiren auszuwaschen ist. Versetzt man die Lösung des $\frac{7}{8}$ fach wolframs. Natrons mit so viel Phosphorsäure, daß Salzsäure keine Fällung mehr erzeugt, und säuert nun mit Salzsäure stark an, so wird durch Zusatz von Chlorbaryum ein sehr feiner weißer Niederschlag von der Formel $\text{BaO}, 8 \text{WO}_3 + 8 \text{HO}$ gefällt, über dessen Eigenschaften aber Nichts angegeben ist; der größere Theil des Baryts bleibt als metawolframs. Salz gelöst. *Wolframs. Cadmiumoxyd*, CdO, WO_3 , erhielt Zettnow auf trockenem Wege nach dem von Geuther und Forsberg angegebenen Verfahren (1) als seideglänzendes hell canariengelbes aus mikroskopischen rhombischen Octaëdern bestehendes Pulver, zuweilen auch in größeren Krystallen von rother Farbe; das *Zinksalz*, ZnO, WO_3 , z. Th. in farblosen, z. Th. in braun gefärbten (eisenhaltigen) Krystallen, welche, wie die des Cadmiumsalzes in ihrer Form dem (in rhombischen Prismen krystallisirenden) wolframs. Manganoxydul ähnlich sind. Von den sechs verschiedenen Eisenoxydul-Manganoxydul-Doppelsalzen, welche Geuther und Forsberg erhalten hatten, konnte Zettnow bei der Wiederholung von Deren Versuchen nur die in modificirten rhombischen Prismen krystallisirende Verbindung $\text{MnO}, \text{WO}_3 + 4(\text{FeO}, \text{WO}_3)$ darstellen. Statt der übrigen erhielt Er nach der für dieselben vorgeschriebenen Darstellungsweise ein neues, scheinbar sehr beständiges Salz, $\text{MnO}, \text{WO}_3 + \text{FeO}, \text{WO}_3$, dessen gut ausgebildete (gewöhnlich mit krystallinischem Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd gemengte) Krystalle die Form des wolframs. Eisenoxyduls haben. *Amorphes wolframs. Blei-*

(1) Jahresber. f. 1861, 224; vgl. ferner Jahresber. f. 1862, 142.

Wolfram-
säure.

oxyd, PbO , WO_3 , geht durch Schmelzen mit wolframs. Natron in ein sandiges krystallinisches Pulver über. Gefälltes wolframs. Silber, AgO , WO_3 , ist für sich schmelzbar und erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, deren Höhlungen mit glänzenden quadratischen Prismen und Octaëdern ausgefüllt sind. Gleiche Atome von wasserfreiem schwefels. Kupferoxyd und wolframs. Natron geben durch Schmelzen ein Product, das bei der Behandlung mit Wasser ein hellbraunrothes krystallinisches durch Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd angreifbares Pulver von der Formel $2(\text{CuO}, \text{WO}_3) + \text{Cu}_2\text{O}$, WO_3 zurückläßt. Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron mit 3 Th. Zinnchlortür und Behandeln der Schmelze mit Wasser werden braune Krystalle isolirt, die wolframs. Zinnoxydul zu sein scheinen und mit anderen krystallinischen Substanzen gemengt sind. — Zur Darstellung größerer Mengen von metawolframs. Baryt fand Zett now das von Scheibler (1) angegebene Verfahren zweckmäßig, jedoch mit der Modification, die durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in die Lösung des wolframs. Natrons erhaltene, von dem gebildeten weißen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit direct mit Chlorbaryum zu versetzen und den metawolframs. Baryt durch Umkrystallisiren zu reinigen. Jener weiße Niederschlag ist nach Zett now nicht Wolframsäurehydrat, sondern natronhaltig und wahrscheinlich nach der Formel $\text{NaO}, 3 \text{WO}_3 + 3 \text{HO}$ zusammengesetzt. Zur Darstellung kleiner Mengen von metawolframs. Baryt ist auch das folgende Verfahren anwendbar, welches darauf beruht, daß die gewöhnliche Wolframsäure, wie durch Phosphorsäure, so auch durch eine Mischung von phosphors. Natron und Salzsäure in Metawolframsäure verwandelt wird. Man löst 42 Th. des $\frac{7}{8}$ fach wolframs. Natrons, 15 Th. gewöhnlichen phosphors. Natrons

(1) Jahresber. f. 1861, 219.

und 15 CC. Salzsäure (spec. Gew. 1,12) in 100 CC. Wasser (1), erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, setzt derselben die wässrige Lösung von 9 Th. kryst. Chlorbaryum zu, filtrirt von dem entstehenden weißen Niederschlag (dieser besteht aus dem Salz $\text{BaO}, 8 \text{WO}_3 + 8 \text{HO}$) ab und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge liefert durch starkes Concentriren abermals Krystalle, wie die ersten durch Umkrystallisiren zu reinigen. Der Wassergehalt des bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten Salzes entspricht der von Scheibler aufgestellten Formel, $\text{BaO}, 4 \text{WO}_3 + 9 \text{HO}$; für die aus heißen Lösungen abgeschiedenen Krystalle fand Zettnow die Formel $2 (\text{BaO}, 4 \text{WO}_3) + 17 \text{HO}$.

Wolframsäure.

Auch F. Ullik (2) hat im Anschluss an Seine Studien über Molybdänverbindungen einige Salze der Wolframsäure untersucht. Wird Wolframsäurehydrat mit einer Lösung von kohlen. Kali gekocht oder Wolframsäure mit kohlen. Kali geschmolzen und die Schmelze in Wasser gelöst, so krystallisirt aus der verdampften Lösung zuerst ein schwerlösliches Salz in glänzenden Nadeln, später aber *neutrales wolframs. Kali*, KO, WO_3 , in kleinen sehr leicht löslichen Krystallen. Es ist wasserfrei, decrepitiert schwach beim Erhitzen, schmilzt erst in höherer Temperatur und erstarrt bei dem Erkalten zu einer Masse von schwachem Zusammenhang. An der Luft nimmt dieses Salz, das in allen seinen Eigenschaften wesentlich von der von Anthon (3) unter demselben Namen beschriebenen Verbindung ab-

(1) Die angegebenen Verhältnisse sind nach der Umsetzungsgleichung $8 (3 \text{NaO}, 7 \text{WO}_3) + 6 \text{PO}_5 + 5 \text{HO} = 14 (\text{NaO}, 4 \text{WO}_3) + 5 (2 \text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5) + \text{PO}_5$ berechnet, welche Zettnow aus einer quantitativen Prüfung des Vorgangs ableitet; ohne erheblichen Ueberschuss von Phosphorsäure bleibt die Zersetzung unvollständig. — (2) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 148; J. pr. Chem. CIII, 147; Chem. Centr. 1867, 988; im Auszug Wien. acad. Anzeiger 1867, 159. — (3) L. Gmelin's Handbuch der Chemie 4. Aufl., II, 480.

Wolfram-
säure.

weicht, rasch Kohlensäure unter Bildung eines sauren Salzes auf, das bei der Behandlung mit Wasser zurtückbleibt. Jenes von Anthon erhaltene Salz ist nach Ullik ein Natron-Kalisalz von der Formel $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{WO}_3 + 14\text{HO}$. Es wird durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Wolframsäure mit 1 Aeq. kohlenst. Kali und 2 Aeq. kohlenst. Natron und Lösen der Schmelze in Wasser, oder durch Kochen von Wolframsäurehydrat mit beiden Alkalien in dem angegebenen Verhältniß (auch mit stark natronhaltiger Kalilauge) erhalten und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in hexagonalen, mit der sechsseitigen Pyramide und der basischen Endfläche combinirten Prismen. Es schmilzt noch unter der Glühhitze, erstarrt krystallinisch und ist in Wasser auch nach dem Schmelzen sehr leicht löslich. *Wolframs. Magnesia*, $\text{MgO}, \text{WO}_3 + 7\text{HO}$. Trägt man in eine zum Sieden erhitzte Mischung von kohlenst. Magnesia und Wasser eine der Magnesia äquivalente Menge Wolframsäurehydrat allmählig ein, so löst sich dieses bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Magnesia vollständig auf (wasserfreie Säure wird nicht angegriffen). Aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten zuerst ein in kaltem Wasser fast unlösliches Magnesiasalz in Krusten ab; später krystallisirt das Salz von der angegebenen Formel in kleinen glasglänzenden, zuweilen zu warzenförmigen Drusen vereinigten luftbeständigen, in heißem Wasser leichtlöslichen Prismen, die ihren Wassergehalt bei mäßigem Erhitzen verlieren und einen unschmelzbaren Rückstand hinterlassen.

Bei dem Vermischen concentrirter Lösungen von wolframs. Kali und wolframs. Magnesia entsteht ein weißer krystallinischer in Wasser schwerlöslicher Niederschlag, welcher Kali, Magnesia, Wolframsäure und Wasser in nicht ganz constantem Verhältnisse, zuweilen auch kohlenst. Salz enthält; ein ähnlicher Niederschlag, annähernd der Formel $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{WO}_3 + 6\text{HO}$ entsprechend, bildet sich auch beim Verdunsten einer verdünnten Lösung der

beiden Salze. Nach der Abscheidung dieser pulverigen Verbindung wurden einmal unter nicht näher festgestellten Bedingungen Krystalle von der Zusammensetzung KO , MgO , $2\text{WO}_3 + 2\text{HO}$ erhalten. *Saures metawolframs. Natron*, NaO , $8\text{WO}_3 + 12\text{HO}$, bildet sich, wenn die wässrige Lösung des metawolframs. Natrons mit der zur Sättigung der Hälfte des Natrons erforderlichen Menge von Salpetersäure oder Salzsäure versetzt und die Lösung der Verdunstung überlassen wird. Es krystallisirt (am leichtesten bei Anwendung von Salzsäure) in großen luftbeständigen farblosen oder gelblichen anscheinend monoklinometrischen Krystallen von Glas- bis Wachsglanz, die in Wasser leicht löslich sind, sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen und in Lösung das Verhalten der metawolframs. Salze zeigen. Sie werden bei mäßigem Erhitzen zu wasserfreiem Salz, welches in starker Glühhitze unter blaugrüner Färbung sintert. Ullik hat noch die Beobachtung gemacht, daß die durch unorganische Säuren aus den Lösungen der wolframs. Salze gefällten Niederschläge stets kleine variirende Mengen der Basis des Salzes enthalten. In dem aus dem Natronsalz NaO , $2\text{WO}_3 + 2\text{HO}$ durch Salzsäure gefällten lufttrocknen betrug der Natrongehalt 0,59 bis 2,2 pC.; der aus dem Magnesiasalz gefällte bei 100° getrocknete enthielt 1,05 pC. Magnesia.

Zettnow (1) hat ferner einige auf Wolframoxydverbindungen bezügliche Beobachtungen gesammelt. Er erhielt wolframs. Wolframoxydnatron, NaO , $\text{WO}_3 + \text{W}_2\text{O}_5$, nicht nur nach Wright's Verfahren (2) (in kupferrothen Kryställchen, die sich erst beim Erhitzen goldgelb färbten), sondern auch bei dem Durchleiten eines electrischen Stromes durch geschmolzenes saures wolframs. Natron und zwar in größeren Krystallen neben den blauen Tafeln des wolframs. Biwolframoxydnatrons (3) (die letztere Verbindung

(1) In der S. 215 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1851, 247. — (3) Jahresber. f. 1860, 159; f. 1861, 222.

Wolfram-
säure- und
Wolfram-
oxydverbin-
dungen.

scheint auch bei der Einwirkung von Eisendraht auf das geschmolzene Salz zu entstehen). — Leitet man einen starken electrischen Strom (von 6 großen Zink-Eisen-Elementen) durch geschmolzenes saures wolframs. Kali, so scheiden sich an dem negativen Pol (Platindraht; der Platintiegel dient als positiver Pol) Nadeln eines Kalisalzes ab, das durch abwechselndes Auskochen mit Natronlauge und Salzsäure von der anhängenden Salzmasse gereinigt und in mäßiger Wärme (nicht viel über 100°) getrocknet, der Formel $KO, WO_3 + 4 WO_3$ entspricht. Es bildet quadratische, öfters mit einem Octaëder combinirte Prismen, die bis 10 MM. Länge und 1 MM. Dicke haben und in Farbe und Glanz dem sublimirten Indigo gleichen. Ihr spec. Gew. beträgt 7,60. Sie werden weder von Säuren (selbst Flußsäure), noch von wässerigen Alkalien angegriffen, und verglimmen in der Glühhitze an der Luft langsam unter Aufnahme von 5,33 pC. Sauerstoff und vollständiger Oxydation des Wolframoxydes (1). Auch Zink wirkt auf geschmolzene wolframs. Salze von der Formel $3 RO, 7 WO_3$ mit Heftigkeit ein; das Natronsalz scheint hierbei eine neue (noch nicht untersuchte) Verbindung zu bilden.

Zettnow hat auch das Atomgewicht des Wolframs bestimmt. Er fand den Gehalt des reinen krystallisirten wolframs. Eisenoxyduls, FeO, WO_3 (2), an Eisenoxydul im

(1) Enthielte die Verbindung, wie das Scheibler'sche Natronsalz, blaues Wolframoxyd, so würden nur 3,57 pC. Sauerstoff aufgenommen werden. — (2) Das krystallisirte Eisensalz erhielt Zettnow nach dem von Geuther und Forsberg (Jahresber. f. 1861, 223) beschriebenen Verfahren und reinigte es nach dem Auslaugen und Abschlämmen durch successive Digestion mit Salzsäure und kohlens. Natron. Zur Bestimmung des Eisengehaltes wurde das Salz mit kohlens. Natron geglüht, das ausgewaschene Oxyd in Salzsäure gelöst und die reducirte Lösung mit übermangans. Kali titirt (vgl. Jahresber. f. 1862, 602). Das Silbersalz wurde durch Fällung bei Ausschluss des Tageslichtes dargestellt. Bei 110 bis 120° getrocknet ist es wasserfrei, weiß, amorph und durch Chlornatrium oder Säuren leicht zersetzbar; nach dem Schmelzen erstarrt es krystallinisch mit gelber Farbe und wird durch Säuren nur schwierig angegriffen.

Mittel von 4 Versuchen = 23,68 pC., den Gehalt des wolframs. Silberoxyds, AgO , WO_3 , an Silberoxyd im Mittel von 5 Versuchen = 50,017 pC., woraus sich (für $\text{H} = 1$) das Atomgewicht des Wolframs $\text{W} = 92,038$ und 91,924 ergibt. Zettnow hält hiernach die Annahme der Zahl 92 (1) für berechtigt.

F. Ullik (2) hat die molybdäns. Salze (3) einer Revision unterworfen. Zur Darstellung der Molybdänsäure aus Gelbbleierz (von Bleiberg) verfuhr Derselbe in folgender Weise. Das gepulverte Erz wurde mit verdünnter Salzsäure von den reichlich vorhandenen kohlen. Salzen befreit, dann mit einem grossen Ueberschuss von roher Salzsäure gekocht, die von dem abgeschiedenen Chlorblei abgessene Lösung concentrirt, zur vollständigen Entfernung des Blei's mit etwas Schwefelsäure versetzt und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde unter Zusatz von wenig Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wässrigem Ammoniak digerirt und die von dem geringen aus Eisenoxyd, Thonerde und phosphors. Ammoniakmagnesia bestehenden Niederschlag abfiltrirte blaufärbte Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, wodurch sie nach einiger Zeit unter Abscheidung eines braunen Niederschlages entfärbt wird; das durch Verdunsten derselben krystallisirt erhaltene Ammoniaksalz ist nach 1 bis 2 maligem Umkrystallisiren fast vollständig frei von Phosphorsäure. Um aus dem Ammoniaksalz möglichst wenig gefärbte Molybdänsäure zu gewinnen, ist dasselbe in kleinen Antheilen (8-10 Grm.) in flachen Gefässen mehrere Stunden bei einer die Rothglühhitze nicht errei-

Molybdän.
Molybdän-
säure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 213. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 204, 320; Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 767; im Auszug J. pr. Chem. CL, 61; Chem. Centr. 1867, 977; Wien. acad. Anz. 1867, 108; N. Arch. ph. nat. XXXI, 152. — (3) Vgl. Svanberg und Struve Jahresber. f. 1847/48, 409; Berlin f. 1850, 308; Delffs f. 1852, 375; Zenker f. 1853, 355; Struve f. 1854, 346; Gentile f. 1860, 160; Steinacker f. 1861, 237; Schultze f. 1863, 217; Delafontaine f. 1865, 215.

Molybdän-
säure.

chenden Temperatur zu rösten. — Zur Darstellung der in Wasser löslichen (colloidalen) Molybdänsäure fällt man nach Ullik zweckmäßig eines der sauren Alkalisalze in siedender Lösung mit Chlorbaryum, wascht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, zerreibt ihn nach dem Trocknen mit Wasser zum dünnen Brei und zersetzt ihn durch die genau erforderliche (nach einer Barytbestimmung berechnete) Menge von Schwefelsäure. Die farblose Lösung hat einen stark sauren metallischen Geschmack und hinterläßt bei dem Verdunsten über Schwefelsäure die lösliche Molybdänsäure als durchsichtige blaugrün oder blau gefärbte, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse. Sie wird bei der Aufbewahrung allmähig weniger löslich und geht in höherer Temperatur unter Verlust ihres Wassergehaltes in gewöhnliche Molybdänsäure über. In der Wärme verdunstet scheidet die Lösung einen schwerlöslichen pulverigen Niederschlag ab; durch organische Substanzen wird sie rasch blau gefärbt. — Bezüglich der molybdäns. Salze (1) kam Ullik zu folgenden Resultaten.

Salze von der Formel $RO, MoO_3 + nHO$. Das von Svanberg und Struve zuerst dargestellte *molybdäns. Kali*, KO, MoO_3 , kann durch Zusammenschmelzen gleicher Äquivalente von kohlen. Kali und Molybdänsäure, Lösen der Schmelze in heißem Wasser, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen sauren Salz und Verdunsten über Schwefelsäure erhalten werden und bildet kleine mikroskopische

(1) Bei der Analyse aller dieser Salze wurde die Molybdänsäure nicht direct bestimmt. Die Abscheidung derselben aus den Alkalisalzen geschah durch Glühen des Salzes, Lösen in Ammoniakflüssigkeit, Zusatz von überschüssiger Salzsäure, Erhitzen zum Sieden, Zusatz von Schwefelammonium bis zum Vorwalten und schließliches Ansäuern mittelst Salzsäure. Die von dem ausgewaschenen Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft, zur Verjagung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst (wobei ein brauner Rückstand bleibt) und das Alkali als schwefels. Salz bestimmt.

wasserfreie Prismen. Das von Delafontaine (1) beschriebene fünf-fach-gewässerte Kalisalz ist nach Ullik ein Natron-doppelsalz (S. 232). *Molybdäns. Natron*, NaO , MoO_3 + 2HO entsteht aus jedem säurereicheren Natronsalze durch Sättigen mit kohle. Natron. Es krystallisirt nicht in der von Svanberg und Struve angegebenen Form, sondern in perlmutterglänzenden Blättchen oder monoklinometrischen Tafeln und scheint mit dem analog zusammengesetzten wolframs. Salz isomorph zu sein. *Molybdäns. Magnesia* bleibt beim Verdunsten der durch Kochen von Magnesia alba mit Molybdänsäure und Wasser erhaltenen Lösung in glasglänzenden dünnen zu Drusen vereinigten Prismen zurück, deren Wassergehalt der Formel MgO , MoO_3 + 7HO entspricht (2). Die Krystalle verwittern in trockener Luft; in verschlossenen Gefäßen verwandeln sie sich allmählig in eine feuchte gesinterte Masse. In schwacher Glühhitze verlieren sie ihren Wassergehalt ohne Schmelzung und ohne weitere Zersetzung. — Die Lösungen der einfach-sauren Salze werden durch Ferrocyankalium nicht verändert.

Salze von der Formel RO , 2MoO_3 . *Zweifach-molybdäns. Natron*, welches nach Struve 1 Aeq. Wasser enthält, fand Ullik wasserfrei. Dieses leichtschmelzbare, schwerlösliche Salz entsteht auch, wenn man in 1 Aeq. geschmolzenes salpeters. Natron 1 Aeq. Molybdänsäure einträgt; nach dem Auslaugen der unzersetzten Hälfte des salpeters. Natrons mit Wasser bleibt es in seideglänzenden Nadeln zurück. Auch geschmolzenes salpeters. Kali wird durch Molybdänsäure nur zur Hälfte zerlegt, das gebildete zweifachs. Kali läßt sich aber seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht rein erhalten.

Salze von der Formel 3RO , 7MoO_3 + $n \text{HO}$. Ullik bestätigt für das *Kalisalz* die von Delafontaine aufgestellte Formel 3KO , 7MoO_3 + 4HO ; für das von Zenker

(1) Jahresber. f. 1865, 216. — (2) Struve fand die Formel MgO , MoO_3 + 5HO ; Jahresber. f. 1854, 346. Vgl. auch S. 234 dieses Berichtes.

Molybdäns.
Salze.

beschriebene *Natronsalz* die Formel $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$. Das letztere Salz entsteht auch, wenn die Lösung von 1 Mol. des dreifach-molybdäns. Natrons mit einem Mol. kohleins. Natron gemischt wird und scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung (entgegen der Angabe von Delafontaine) in grossen durchsichtigen Krystallen aus, welche an der Luft durch Verwitterung 8 Aeq. Wasser, bei 100° 21 Aeq. und zwischen 120 und 130° das letzte Aeq. verlieren. Behandelt man das Salz mit verschiedenen Mengen von kohleins. Natron, so wird ein entsprechender Antheil desselben in neutrales Salz verwandelt, während der übrige unzersetzt bleibt; es enthält demnach kein durch Basen vertretbares Wasser. Auch für das gewöhnliche *Ammoniaksalz* fand Ullik die Formel $3\text{NH}_4\text{O}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$ bestätigt. Das von Maly (1) beschriebene vierfachs. Salz erwies sich mit 6 pC. Natron verunreinigt. *Siebendrittel-molybdäns. Magnesia*, $3\text{MgO}, 7\text{MoO}_3 + 20\text{HO}$. Dieses bisher nicht bekannte Salz krystallisirt aus einer Auflösung von 7 Aeq. neutraler molybdäns. Magnesia, welche mit 4 Aeq. Salpetersäure versetzt wurde, bei freiwilligem Verdampfen in durchsichtigen glasglänzenden tafelförmigen schiefen Prismen, welche strahlig zu Drusen vereinigt sind. Das Salz ist luftbeständig, verliert bei Rothglühhitze seinen ganzen Wassergehalt ohne Zersetzung und ist selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

Salze von der Formel $\text{RO}, 3\text{MoO}_3 + n\text{HO}$ werden erhalten, indem man die kohleins. Salze der Basen mit überschüssiger Molybdänsäure (auf 1 Aeq. Base etwa 4 Aeq. Säure) und Wasser kocht, wodurch vierfachs. Salze entstehen, die sich bei langsamem Verdunsten der Lösung zersetzen (s. u.), oder wenn die Lösung der säureärmeren molybdäns. Salze mit irgend einer anderen Säure in nicht zu grosser Menge versetzt wird (die durch Säuren aus der

(1) Jahresber. f. 1859, 162.

Lösung molybdäns. Salze gefällten Niederschläge sind nach Ullik niemals reine Molybdänsäure, sondern immer saure Salze). Ihre Lösungen werden durch Ferrocyankalium hellroth gefärbt. Sie krystallisiren bei langsamem Verdunsten in blumenkohlartigen Aggregaten warziger Krystallgruppen, und lösen sich leicht in heißem, sehr wenig aber in kaltem Wasser. Bei rascherem Verdampfen namentlich kleiner Mengen bleiben amorphe Salze von anderem Wassergehalt zurück. Aus dieser Gruppe waren bis jetzt die Salze des Kali's, Natrons und Ammoniaks bekannt. Ullik hat einige andere dargestellt. Das *Natronsalz*, $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$, welches auch aus der langsam verdunstenden Lösung des achtfach-sauren Salzes, wenn diese mit 1 oder 2 Aeq. kohlen. Natron versetzt wird, krystallisirt, verliert bei 100° 6 Aeq. Wasser. Es löst sich bei 20° in 25,8 Th., bei 100° in 0,73 Th. Wasser. Das amorphe Salz, welches bei raschem Verdunsten kleiner Mengen der Lösung in einem Luftstrom erhalten wird, scheint die Formel $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$ zu haben. *Dreifach-molybdäns. Kali*, $\text{KO}, 3\text{MoO}_3 + 3\text{HO}$, erhielt Ullik durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. kohlen. Kali mit 2 Aeq. Molybdänsäure und Auskochen der Schmelze, deren Lösung unter Freiwerden von Kali bald zu einem Brei von Krystallen dieses Salzes erstarrt. Es wird bei 100° wasserfrei. *Dreifach-molybdäns. Magnesia*, $\text{MgO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$, krystallisirt auch aus der mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes. Ullik erhielt nach dem oben angegebenen allgemeinen Verfahren noch

das <i>Kalksalz</i>	$\text{CaO}, 3\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$
<i>Zinksalz</i>	$\text{ZnO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$
<i>Kobaltsalz</i>	$\text{CoO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$
ein <i>krystall. Kupfersalz</i>	$\text{CuO}, 3\text{MoO}_3 + 9\text{HO}$
„ <i>amorphes</i> „	$\text{CuO}, 3\text{MoO}_3 + 6\frac{1}{2}\text{HO}$.

Salze von der Formel $\text{RO}, 4\text{MoO}_3 + n\text{HO}$ sind nach Ullik in den Lösungen enthalten, welche bei freiwilliger Verdunstung die dreifach-sauren Salze liefern (1). Löst

(1) Die Mutterlauge des dreifach-molybdäns. Natrons hinterließ bei

Molybdäna-
Salze.

man diese Lösungen (welche durch Ferrocyankalium dunkelroth gefärbt werden) im concentrirten Zustande rasch auf einer Glasplatte verdunsten, so bleiben amorphe durchsichtige leichtlösliche Massen von der Zusammensetzung der vierfach-sauren Salze zurück, welche in verschlossenen Gefäßen haltbar sind, an der Luft aber durch Bildung von dreifach-saurem Salz undurchsichtig werden. In krystallisirter Form scheinen sie sich nur aus solchen Lösungen abzuscheiden, welche noch andere Salze (Chlornatrium) enthalten. Das *amorphe Natronsalz*, $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{HO}$, ist gewöhnlich schwach grünlich oder bläulich gefärbt, wird beim Erhitzen unter Verlust seines Krystallwassers emailartig weiß und schmilzt unterhalb der Rothgluth zu einer gelben, strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; durch stärkeres Erhitzen wird es zersetzt. Ein *krystallisirtes Natronsalz* von der Formel $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$ wird durch Zusatz von 3 Aeq. Salzsäure zu der Lösung von 4 Aeq. des neutralen Salzes erhalten. Es bildet kleine zu Krusten vereinigte Krystalle und ist leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser löslich. Ullik erhielt ferner ein *Kalksalz*, $\text{CaO}, 4\text{MoO}_3 + 9\text{HO}$, in durchsichtigen bräunlich gefärbten amorphen Massen, leicht löslich in kaltem Wasser und in der Rothgluthhitze unter Zersetzung schmelzend, sowie ein schwach blaugrün gefärbtes *Zinksalz*, $\text{ZnO}, 4\text{MoO}_3 + 8\text{HO}$, in der Hitze wie das Kalksalz sich verhaltend.

Salze von der Formel $\text{RO}, 8\text{MoO}_3 + n\text{HO}$ entstehen aus allen vorhergehenden durch Behandlung mit einer genügenden Menge einer stärkeren Säure (7 Aeq. auf 1 Aeq. des neutralen Salzes). Sie sind sämmtlich krystallisirbar und zwar scheinbar in ganz gleichen Formen (schiefen rhombischen Prismen mit der basischen Endfläche), in Wasser außerordentlich leicht löslich und geben in der wässerigen Lösung mit Ferrocyankalium einen rothbraunen freiwilliger Verdunstung einmal eine amorphe Masse (Verbindung oder Gemenge?), deren Zusammensetzung der Formel $\text{NaO}, 5\text{MoO}_3$ entsprach.

Niederschlag. *Achtfach-molybdäns. Natron*, $\text{NaO}, 8\text{MoO}_3 + 17\text{HO}$, krystallisirt in glasglänzenden durchsichtigen Prismen. Es verliert bei 100° 14 Aeq., zwischen 160 und 180° den Rest des Wassers und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer dunkelgelben, blätterig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; in höherer Temperatur wird es unter Verflüchtigung von Molybdänsäure zersetzt. Trägt man dreifach-molybdäns. Kali in die wässerige lösliche Molybdänsäure ein und löst man den in reichlicher Menge sich abscheidenden krystallinischen Niederschlag durch Erwärmen wieder auf, so schießt das *achtfach-molybdäns. Kali*, $\text{KO}, 8\text{MoO}_3 + 13\text{HO}$, beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen an. Mit Wasser übergossen verwandelt es sich in ein weißes schwerlösliches Pulver. *Achtfach-molybdäns. Magnesia*, $\text{MgO}, 8\text{MoO}_3 + 20\text{HO}$, krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung in glänzenden leichtlöslichen Prismen, die an der Luft verwittern und in beginnender Rothglühhitze unter theilweiser Zersetzung schmelzen. *Achtfach-molybdäns. Baryt*, $\text{BaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{HO}$, wird erhalten 1) durch Eintragen von kohlen. Baryt in wässerige lösliche Molybdänsäure, so lange er von derselben aufgenommen wird; 2) im nicht ganz reinen Zustande, indem man der wässerigen löslichen Molybdänsäure Chlorbaryumlösung bis zur beginnenden Fällung zusetzt; 3) durch Doppelzersetzung des achtfach-sauren Natronsalzes mit Chlorbaryum. Das Salz scheidet sich aus der Lösung rasch in glasglänzenden Prismen aus, die in kaltem Wasser unlöslich sind und durch heißes unter Ausscheidung eines krystallinischen weißen Pulvers zersetzt werden; sie lassen sich daher nicht umkrystallisiren. *Achtfach-molybdäns. Kalk*, $\text{CaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{HO}$, nach dem angegebenen Verfahren aus dem neutralen Salz zu erhalten (letzteres wird durch Doppelzersetzung von molybdäns. Natron mit Chlorcalcium dargestellt), krystallisirt in sehr kleinen Prismen und ist in heißem Wasser leicht löslich,

Molybdänsäure.
Salze.

Molybdäns.
Salze.

in kaltem fast unlöslich. Das Baryt- und Kalksalz verhalten sich in der Hitze wie das Magnesiasalz.

Molybdäns. Doppelsalze. *Molybdäns. Natron-Kali*, KO , 2NaO , $3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$, ist die von Delafontaine als fünffach-gewässertes neutrales molybdäns. Kali beschriebene Verbindung. Es wird erhalten, indem man einer erwärmten Mischung von dreifach-molybdäns. Kali und Wasser kohlen. Natron bis zur Sättigung zusetzt und die klare Lösung der Verdunstung überläßt, oder indem man 1 Aeq. des dreifach-molybdäns. Natrons mit 2 Aeq. kohlen. Kali in Lösung zusammenbringt, in welchem Falle neutrales molybdäns. Kali in der Mutterlauge bleibt. Es krystallisirt in wasserhellen sechsseitigen Prismen mit der Endfläche und mit Andeutungen einer sechsseitigen Pyramide. Erhitzt schmilzt es nach dem Verlust seines Wassergehaltes unzersetzt noch unter der Rothglühhitze. In kaltem und heißem Wasser ist es leichtlöslich; die Lösung reagirt alkalisch. *Molybdäns. Kali-Magnesia*, KO , MgO , $2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$, krystallisirt aus einer Lösung gleicher Aequivalente des neutralen Kali- und des Magnesiasalzes in kleinen glasglänzenden zu Drusen vereinigten Krystallen, welche luftbeständig sind, bei mäßigem Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und hierauf in schwacher Rothglühhitze unzersetzt schmelzen. Das krystallisirte und das entwässerte Salz sind in Wasser leichtlöslich. *Molybdäns. Ammoniak-Magnesia*, NH_4O , MgO , $2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$, wird in derselben Weise gewöhnlich in größeren Krystallen erhalten, die mit dem Kali-Magnesia-Doppelsalz isomorph zu sein scheinen. — Es gelang Ulrik ferner Doppelsalze darzustellen, in welchen ein Theil der Molybdänsäure durch Schwefelsäure oder Chromsäure ersetzt ist. Eine gemischte Lösung von schwefels. Ammoniak und molybdäns. Magnesia liefert gut ausgebildete Krystalle, welche alle Bestandtheile der einzelnen Salze enthalten, aber noch nicht näher untersucht sind; in dem Kali-Magnesiadoppelsalz scheint diese Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure nicht

zu erfolgen. Aus einer Lösung äquivalenter Mengen von neutralem molybdäns. Magnesia und einfach-chroms. Kali krystallisirt dagegen bei langsamem Verdunsten ein Doppelsalz von der Formel $\frac{\text{MgO}}{\text{KO}} + \frac{\text{MoO}_3}{\text{CrO}_3} + 2\text{HO}$

Molybdäns.
Salze.

(gleiche Aequivalente von Magnesia und Kali, Molybdänsäure und Chromsäure enthaltend) in hellgelben kleinen Krystallen, die in ihrer Form und dem Verhalten bei höherer Temperatur mit der molybdäns. Kali-Magnesia übereinstimmen und in Wasser leichtlöslich sind. — Ullik legt schliesslich Seine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen dar. Bezieht man die neutralen molybdäns. Salze den neueren Ansichten gemäß auf Molybdänsäure $\text{MoO}_3 \left\{ \text{O}_2 \right.$, so sind die Doppelsalze von einer Säure

$\text{MoO}_3 \left\{ \text{O}_4 \right.$ abzuleiten, die sauren Salze aber, welche keinen H_4

durch Metalle substituierbaren Wasserstoff mehr enthalten (sofern sie bei Zusatz von Basen in verschiedene Salze zerfallen), in folgender Weise auf Polymolybdänsäuren zu beziehen.

Zweifachs.	Dreifachs.	Vierfachs.	Achtfachs.	Siebendrittelachs.
$2 \text{MoO}_3 \left\{ \text{O}_2 \right.$	$3 \text{MoO}_3 \left\{ \text{O}_4 \right.$	$4 \text{MoO}_3 \left\{ \text{O}_6 \right.$	$4 \text{MoO}_3 \left\{ \text{O}_8 \right.$	$7 \text{MoO}_3 \left\{ \text{O}_{10} \right.$
$\text{M}'\text{M}'$	$\text{M}'\text{M}'$	$\text{M}'\text{M}'$	$\text{M}'\text{H}'$	$6 \text{M}'$

Ob das Kali - Natron doppelsalz mit der Formel $\frac{3 \text{MoO}_3}{2 \text{K}, 4 \text{Na}} \left\{ \text{O}_6 \right.$ einer Säure $\frac{3 \text{MoO}_3}{6 \text{H}} \left\{ \text{O}_6 \right.$ entspricht, erscheint zweifelhaft, da es nicht gelingt, Kalium und Natrium in beliebigem Verhältniss in dasselbe einzuführen. Auch bleibt die Rolle des in einigen der beschriebenen Salze vorkommenden fester gebundenen Wassergehaltes noch fraglich.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der molybdäns. Salze hat ferner M. Delafontaine (1) geliefert. *Dreifach-molybdäns. Rubidiumoxyd*, $\text{Rb}_2\text{O}, 3 \text{MoO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, durch

(1) N. Arch. ph. nat. XXX, 232; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 106.

Molybdäns.
Salze.

Schmelzen des kohlen. Salzes mit überschüssiger Molybdänsäure, Lösen des gelben krystallinischen Schmelzproductes in kochendem Wasser zu erhalten, krystallisirt beim Erkalten in kleinen glänzenden sechsseitigen Prismen, die in heissem Wasser leicht-, in kaltem sehr schwerlöslich sind. Für das neutrale molybdäns. Lithion bestätigt Delafontaine die von Rammelsberg (1) aufgestellte Formel, $5(\text{Li}_2\text{O}, \text{MoO}_3) + 2\text{H}_2\text{O}$. Ein Salz von dem der Formel $3(\text{Li}_2\text{O}, \text{MoO}_3) + 8\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Wassergehalt wurde einmal bei der Sättigung eines unlöslichen sauren molybdäns. Lithions mit kohlen. Lithion und Concentriren der Lösung in durchsichtigen farblosen mono- oder triklinometrischen Krystallen erhalten. Die Darstellung des krystallisirten zweifach-molybdäns. Natrons gelang Delafontaine nicht, da das Salz bei dem Verdampfen der Lösung nach der Gleichung $4(\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3) = 3\text{Na}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{O}, \text{MoO}_3$ zerfiel (vgl. S. 227). Molybdäns. Thalliumoxydul, $\text{Tl}_2\text{O}, \text{MoO}_3$, entsteht beim Kochen einer Lösung von Thalliumoxydul mit Molybdänsäure als feines krystallinisches Pulver, oder beim Mischen heißer Lösungen von schwefels. Thalliumoxydul und molybdäns. Natron als käsiger weißer Niederschlag. Es ist schwerlöslich in heissem und kaltem Wasser, schmilzt in der Rothglühhitze mit gelber Farbe und unter theilweiser Verflüchtigung und entwickelt mit kohlen. Natron geschmolzen reichliche schwarzbraune Dämpfe. Molybdäns. Magnesia erhielt Delafontaine durch freiwillige Verdunstung der Lösung in Nadeln und blumenkohlartigen Aggregaten von der Formel $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Abkühlung der verdampften Lösung in monoklinometrischen Prismen, deren Wassergehalt der Formel $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht (vgl. S. 227). Das letztere Salz verwittert nicht und verliert bei 100° 3 Mol. Wasser; das Salz mit 7 Mol. Wasser geht durch Verwitterung in das wasserärmere über. — Die neutralen und sauren Molybdänoxyfluoride bilden sich

(1) Jahresber. f. 1866, 160, woselbst Zeile 6 und 5 von unten kohlen. Lithion statt kohlen. Ammoniak zu lesen ist.

beim Auflösen der neutralen und sauren molybdäns. Salze in Flusssäure. Sie sind meistens leichtlöslich, gut krystallisirbar und mit den entsprechenden Fluorzinn-, Fluortitan- und Fluorzirkonverbindungen isomorph. *Neutrales Kaliummolybdänoxyfluorid* (1), $K_2MoF_4O_2 + H_2O$, krystallisirt aus der schwach mit Flusssäure übersättigten Lösung in sehr dünnen 8seitigen Tafeln, die nach Marignac's Bestimmung dem triklinometrischen System angehören und die Combination $OP : \infty P' : \infty P' : \infty \bar{P} : \infty \bar{P} : \infty \bar{P} : \infty \bar{P} : \infty \bar{P}$ zeigen. Es ist die Neigung von $OP : \infty \bar{P} = 80^\circ 10'$; $OP : \bar{P} = 57^\circ 0'$; $OP : \infty P' = 96^\circ 20'$; $\infty P' : \bar{P} = 122^\circ 0'$. Diese Winkel stimmen mit denen des Kaliumwolframoxxyfluorides nahe überein, wiewohl das letztere nach Marignac im monoklinometrischen System krystallisirt. Das Salz verändert sich nicht an der Luft, verliert sein Wasser unter 100° , schmilzt in der Rothglühhitze und geht bei anhaltendem Schmelzen in feuchter Luft unter Flusssäureentwicklung in neutrales molybdäns. Kali über. Löst man es in Flusssäure oder behandelt man saures molybdäns. Kali mit Flusssäure, so krystallisirt aus der verdunsteten Lösung bei der Abkühlung *saures Kaliummolybdänoxyfluorid*, $K_2Mo_3F_6O_4 + 2H_2O$ in durchsichtigen seideglänzenden Nadeln, welche nach anhaltendem gelindem Erhitzen bei Luftzutritt zweifach-molybdäns. Kali hinterlassen, bei raschem Erhitzen aber Dämpfe von Fluormolybdän entwickeln. *Neutrales Natriummolybdänoxyfluorid*, $2(Na_2MoF_4O_2) + H_2O$ krystallisirt aus der schwach sauren Lösung in krystallinischen Körnern. Es verhält sich beim Erhitzen dem Kalisalz ähnlich, ist aber löslicher als dieses. *Saures Rubidiummolybdänoxyfluorid*, $Rb_2Mo_3F_6O_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus der erwärmten Lösung des dreifach-molybdäns. Rubidiums in Flusssäure beim Erkalten in feinen seidigen zu Schuppen vereinigten Nadeln und hat im getrockneten Zustande das Ansehen des Kaliumtantalfuorides.

(1) Von Berzelius zuerst dargestellt und analysirt. Vgl. L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 4. Aufl., II, 522.

Molybdän-
oxyfluorid-
verbindun-
gen.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und verhält sich in der Hitze wie die vorhergehenden. *Neutrales Ammoniummolybdänoxyfluorid*, $(\text{NH}_4)_2\text{MoF}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, durch Uebersättigen der Lösung des gewöhnlichen molybdäns. Ammoniaks mit Ammoniak, schwaches Ansäuern mit Flusssäure und Verdampfen zu erhalten, krystallisirt in 6- oder 8seitigen Tafeln und ist mit dem neutralen Kalisalz isomorph. In offenen Schalen erhitzt schmilzt es zu einer teigigen Masse, entwickelt Dämpfe von Wasser, Flusssäure und Molybdänfluorid und hinterläßt nach schwachem Glühen einen Rückstand von Molybdänsäure. Das leichtlösliche *saure Ammoniummolybdänoxyfluorid*, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{F}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem vorhergehenden durch Zusatz von überschüssiger Flusssäure und krystallisirt wie das saure Wolframoxyfluorid, mit welchem es isomorph ist, in Prismen des rhombischen Systems ($\infty \text{P} \cdot \infty \bar{\text{P}} \infty \cdot \bar{\text{P}} \infty \cdot \frac{1}{3} \bar{\text{P}} \infty$; es ist $\infty \text{P} : \infty \bar{\text{P}} = 123^\circ 40'$; $\bar{\text{P}} \infty : \bar{\text{P}} \infty = 97^\circ 6'$). Die Krystalle werden allmählig trüb. *Thalliummolybdänoxyfluorid*, $\text{Th}_2\text{MoF}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, wird aus der Lösung des schwefels. Thalliumoxyduls durch das neutrale Kalisalz als käsiger Niederschlag gefällt, welcher sich beim Erwärmen löst und bei der Abkühlung als krystallinisches Pulver wieder abscheidet. Aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von neutralem molybdäns. Thalliumoxydul in überschüssiger verdünnter Flusssäure krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden trüben hellstrohgelben rhombischen Prismen ($\infty \text{P} \cdot \infty \bar{\text{P}} \infty \cdot \bar{\text{P}} \infty$, gewöhnlich nach $\infty \bar{\text{P}} \infty$ verwachsen). Die Krystalle sind unter der Rothglühhitze schmelzbar und hinterlassen nach dem Rösten das neutrale molybdäns. Salz. Die neutralen Molybdänoxyfluoride des *Zinks*, *Cadmiums*, *Kobalts* und *Nickels* werden durch Auflösen äquivalenter Mengen des Oxyds oder kohlen. Salzes und Molybdänsäure in Flusssäure und Verdampfen der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems (sechseckige Säule mit stumpferem oder spitzerem Rhomboëder) erhalten. Die Zusammensetzung aller dieser Salze

entspricht der Formel $\text{RMOFl}_4\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Sie sind unter sich und mit den entsprechenden Fluortitan-, Fluorzirkon- und Fluoroxyniobverbindungen isomorph. Das Zink- und Cadmiumsalz sind farblos, das Kobaltsalz dunkelroth, das Nickelsalz hellgrün. In trockener Luft sind sie haltbar (das Cadmiumsalz ist zum Verwittern geneigt) und hinterlassen bei raschem Erhitzen fast reines Oxyd, bei vorsichtigem Rösten neutrale molybdäns. Salze.

Durch die Einwirkung von metallischem Zink auf das dreifach-molybdäns. Natron in höherer Temperatur erhielt Ullik (1) nicht eine Natronverbindung, wie sie mit wolframs. Salz erhalten wird, sondern *krystallisirtes Molybdänoxyd*, MoO_3 . Zur Darstellung desselben schmilzt man das Natronsalz in einem Porcellantiegel (ohne stärker zu erhitzen), trägt $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Salzes an Zink nach und nach ein, und erhitzt noch so lange, bis die krystallinische Ausscheidung, die vom Zink ausgeht, die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse zur Entfernung des Zinks und des unzersetzten Salzes abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure und wäscht schließlich mit Wasser aus. Das Oxyd bleibt in dunkelblauvioletten Prismen von lebhaftem Metallglanz zurück, welche im durchfallenden Licht hellviolettroth erscheinen. Sie leiten die Electricität gut (verkupfern sich in Berührung mit Zink rasch in einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd). Von Salzsäure und Kalilauge werden sie selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, durch Salpetersäure aber in der Wärme in Molybdänsäure verwandelt. — Mit Zinn erfolgt die Reduction des molybdäns. Natrons nicht.

Krystallhydrates Molybdänoxyd.

H. E. Roscoe (2) ist es gelungen, durch eine in größerem Mafsstabe ausgeführte Untersuchung die Wider-

Vanadinverbindungen deselben.

(1) In der 8. 225 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 77. Auszugsweise in Lond. R. Soc. Proc. XVI, 220; Phil. Mag. [4] XXXV, 307; Sill. Am. J. [2] XLV, 394; Chem. News XVII, 135; Zeitschr. Chem. 1868, 417; N. Arch. ph. nat. XXXI, 331.

Vanadin-
Verbindun-
gen des-
selben.

sprüche, welche bis jetzt zwischen der angenommenen Constitution der Vanadinverbindungen und der Krystallform der Vanadinsäuremineralien bestanden (1), zu lösen. Berzelius (2) hatte das Atomgewicht des Vanadins ($V=68,6$) und die Formeln der Vanadinverbindungen unter der Annahme festgestellt, daß die Vanadinsäure 3 Atome Sauerstoff, und das bei der Reduction derselben durch Wasserstoff entstehende Suboxyd 1 Atom Sauerstoff enthalte; Er war hierbei von der Beobachtung ausgegangen, daß das Suboxyd im Chlorstrom geglüht in Vanadinsäure und vermeintliches Vanadinperchlorid, VCl_5 , zerfällt. Roscoe hat nun gefunden, daß das von Berzelius in den Vanadinverbindungen angenommene Metall ein dem Phosphoryl analoges Oxyd von der Formel $V\Theta$ oder $V_2\Theta_2$ ist (mit dem Atomgewicht des Vanadins $= 51,3$), welches ebenso wie das Phosphoryl sich mit Chlor und Sauerstoff verbindet, aber auch im freien Zustande existirt. Berzelius' Vanadinperchlorid ist das Trichlorid dieses Radicals, $V\Theta Cl_3$. Die hieraus sich ergebende Zusammensetzung der übrigen Vanadinverbindungen und die Thatsache, daß die natürlichen Vanadinsäuresalze sämmtlich 3 Aeq. Base auf 1 Atom Säure enthalten, scheinen keinen weiteren Zweifel darüber zu lassen, daß das Vanadin ($V = 51,3$) mit dem Stickstoff, Phosphor u. a. der Gruppe der 3 (oder 5) werthigen Grundstoffe angehört und daß daher die von Berzelius (Dessen Angaben Roscoe im Ganzen als genaue bestätigt) und von späteren Forschern (3) aufgestellten Formeln in diesem Sinne abzuändern sind. Roscoe bespricht in der Mittheilung Seiner ersten Resultate die folgenden Verbindungen:

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 872; f. 1858, 169; f. 1863, 219, 221; f. 1865, 219. — (2) Journal f. Chemie u. Physik von Schweigger-Seidel LXII, 340. — (3) Jahresber. f. 1856, 878; f. 1859, 177; f. 1860, 164; f. 1863, 219, 221 ff.

Neue Formel V = 51,3		Alte Formel (V) = 68,6 = VΘ		Vanadin. Verbindun- gen des- selben.
Vanadyl	VΘ	Vanadin	(V)	
oder Vanadindioxyd	V ₂ O ₃ }	Vanadinsuboxyd	(V)O	
Vanadintrioxyd	V ₂ O ₃	Vanadinoxyd		
Vanadintetroxyd	V ₂ O ₄	Vanadinige Säure	(V)O ₂	
Vanadinpentoxyd oder				
Säureanhydrid	V ₂ O ₅	Vanadinsäure	(V)O ₅	
Vanadyltrichlorid	VΘCl ₃	Vanadinsuperechlorid	(V)Cl ₃	
Vanadylidichlorid	VΘCl ₂			
Vanadylmonochlorid	VΘCl			
Divanadylmonochlorid	V ₂ O ₃ Cl			
Vanadinmononitrid	VN	Vanadin	V	
Vanadindinitrid	VN ₂	Vanadinnitret	VN.	

Das Rohmaterial, welches Roscoe zur Darstellung der Vanadinsäure benutzte, stammte von einem Keupersandsteine von Cheshire, welcher zur Gewinnung eines etwa 0,1 bis 0,3 pC. betragenden Gehaltes an Oxyden des Kobalts, Nickels und Kupfers durch Ausziehen mit Salzsäure, Behandeln des Auszugs mit Chlorkalk und Füllen mit Kalkmilch hüttenmännisch verarbeitet worden war, wobei Kobalt, Nickel und der grössere Theil des Kupfers in Lösung blieben, der ganze Vanadiningehalt aber gefällt wurde. Dieser etwa 2 pC. Vanadin und überdies Blei, Arsen, Eisen, Kupfer, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthaltende Kalkniederschlag wurde mit dem vierfachen Gewicht Steinkohle fein gemahlen und zur Verjagung des größten Theils des Arsens in einem Ofen mehrere Tage geglüht, hierauf der Rückstand mit $\frac{1}{4}$ calcinirter Soda zwei Tage geröstet und das gebildete vanadins. Natron ausgelaugt. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wurde die Arsensäure, nach vorläufiger Reduction mit schwefliger Säure, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und aus dem blauen Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak das Vanadinoxyd gefällt, ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und zur Trockne verdampft. Die so erhaltene rohe Vanadinsäure wurde durch Auskochen mit einer concentrirten Lösung von kohlen. Ammoniak, Eindampfen, Auswaschen des abgeschiedenen vanadins. Ammoniaks mit Salmiaklösung, wie-

Vanadin.
Verbindun-
gen des-
selben.

derholtes Umkrystallisiren und schließliches Rösten des Ammoniaksalzes gereinigt und zur Abscheidung der letzten Spuren von Kieselsäure, phosphors. Salzen u. a. in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Ammoniak in reines Ammoniaksalz verwandelt. Reine Vanadinsäure erhielt Roscoe ferner durch Zersetzung des Vanadyltrichlorides mit Wasser, Trocknen der gefällten orangefarbenen Vanadinsäure, Befeuchten mit Schwefelsäure und Behandeln mit Fluorwasserstoff, worauf der kieselensäurefreie Rückstand abgedampft und geschmolzen wurde. Diese Säure erstarrte zu schönen durchsichtigen Krystallen. Von einem spurweisen Phosphorsäuregehalt läßt sich die Vanadinsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes befreien; bei erheblicherem Gehalt wird sie zweckmäßiger mit etwa dem gleichen Gewicht Natrium verpufft und das Product mit Wasser von dem gebildeten Alkali befreit; zuweilen ist mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung nothwendig. Durch die Anwesenheit der Phosphorsäure, welche in allen Vanadinmineralien vorzukommen scheint und der daraus dargestellten Vanadinsäure hartnäckig anhaftet, werden die Eigenschaften dieser letzteren wesentlich modificirt. Säure mit 1 pC. Phosphorsäure wird durch Wasserstoff in der Glühhitze nicht oder nur unerheblich reducirt; bei etwas größerem Gehalt erstarrt sie nach dem Schmelzen zu einer glänzenden Masse von muschligem Bruch.

Metallisches Vanadin hat Roscoe nicht dargestellt. Das von Berzelius durch starkes Erhitzen des Vanadinsuperchlorides ($V\Theta Cl_5$) in Ammoniakgas erhaltene vermeintliche Metall ist nach Ihm Nitrid; das durch Einwirkung von Kalium auf Vanadinsäure, oder durch Glühen dieser letzteren im Kohlentiegel dargestellte scheint Er als Dioxyd zu betrachten.

Oxyde. *Vanadindioxyd* oder *Vanadyl*, $V_2\Theta_2$ oder $V\Theta$, wird mit Kohle gemengt als graues metallisches Pulver erhalten, wenn man den Dampf des Vanadyltrichlorides mit

überschüssigem Wasserstoff durch eine mit Kohle gefüllte zum Rothglühen erhitzte Verbrennungsröhre leitet; durch heftiges Erhitzen im Wasserstoffstrom kann es von Chlor sowie von den chlorärmeren festen Oxychloriden, welche sich im äußeren Theil der Röhre absetzen, befreit werden; im vollkommen reinen Zustand scheint Roscoe es aber nicht dargestellt zu haben. Es ist in Wasser unlöslich und wird von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung zu einer lavendelblauen Lösung aufgenommen. In Lösung wird das Dioxyd ferner erhalten, wenn eines der höheren Oxyde in Säure gelöst, mit Zink oder mit Cadmium (und Platinschnitzeln) oder mit Natriumamalgam bis zur Erschöpfung der reducirenden Wirkung behandelt wird. Erwärmt man die mit kochender Schwefelsäure bereitete dunkelrothe Lösung der Vanadinsäure, mit der 50 fachen Menge Wasser verdünnt, gelinde mit Zink, so geht die Vanadinsäure successiv unter blauer Färbung in Tetroxyd, unter grüner in Trioxyd und zuletzt unter violetter oder lavendelblauer in Dioxyd über (die Zusammensetzung dieses schwefels. Dioxydsalzes wurde nicht ermittelt). Die Lösung des Dioxyds ist höchst veränderlich. Im möglichst neutralen Zustand färbt sie sich an der Luft in wenigen Sekunden dunkel chocoladebraun (durch Bildung von Trioxyd) und bildet daher für Sauerstoff ein ebenso empfindliches Reagens als alkalische Pyrogallussäurelösung. Die saure Lösung bleicht Indigo und andere Farbstoffe so rasch wie Chlor und scheint stärkere reducirende Wirkungen als irgend ein anderes Reductionsmittel zu besitzen. Beim Durchleiten eines Luftstroms färbt sie sich allmählig rein blau und enthält alsdann Tetroxyd. Durch Uebermangansäure wird das Dioxyd wie die anderen niederen Oxyde in Vanadinsäure verwandelt und kann auf Grund dieses Verhaltens analytisch bestimmt werden. *Vanadintrioxyd*, V_2O_3 (Suboxyd von Berzelius), durch Reduction von Vanadinsäure mittelst Wasserstoff in der Weißglühhitze erhalten, besitzt die von Berzelius angegebene

Vanadin.
Verbindun-
gen des-
selben.

Vanadin-
Verbindun-
gen des-
selben.

nen Eigenschaften. Es wird durch Wasserstoff in der Weisglühhitze nicht verändert; an der Luft oxydirt es sich nicht nur rasch im warmen Zustande, sondern langsamer auch in der Kälte, indem es sich nach mehrmonatlichem Aussetzen in kleine indigblaue Krystalle von Tetroxyd verwandelt. Mit trockenem Chlorgas erhitzt spaltet es sich in Vanadinsäure und Vanadyltrichlorid, nach der Gleichung $3 V_2O_5 + 6 Cl_2 = V_2O_5 + 4 VOCl_3$. Das durch Reduction dargestellte Trioxyd löst sich in Säuren nicht, eine Lösung desselben kann aber erhalten werden 1) indem man eine verdünnte schwefels. Lösung von Vanadinsäure mit Magnesium behandelt, wo die Reduction den oben angegebenen Verlauf nimmt, aber nur bis zur Bildung von Trioxyd fortschreitet, das mit grüner Farbe gelöst bleibt; 2) indem man die durch überschüssiges Zink neutralisirte Lösung des Dioxydes von dem Zink abgießt und Luft bis zur braunen Färbung durch dieselbe leitet. Die neutrale Lösung ist braun, die saure grün, die in denselben enthaltenen Verbindungen sind aber noch nicht isolirt. *Vanadintetroxyd*, V_2O_4 (Vanadinoxid, vanadinige Säure von Berzelius), kann nach dem von Berzelius angegebenen Verfahren oder durch längeres Aussetzen des Dioxydes an die Luft erhalten werden. Im letzteren Falle bildet es dunkelblaue Krystalle, die bei längerer Berührung mit der Luft sich unter Aufnahme von Wasser dunkelolivengrün färben. Die Lösungen in Säuren sind rein blau; sie entstehen bei der Behandlung der sauren Lösung der Vanadinsäure mit schwefeliger Säure oder Schwefelwasserstoff (wahrscheinlich auch mit Oxalsäure, Alkohol oder Zucker), oder indem man die saure Lösung der niederen Oxyde durch einen Luftstrom oxydirt. Dem von Berzelius analysirten schwefels. Salz (1) legt Roscoe die Formel $SO_4, VO, H + H_2O$ bei. Ueber das *Vanadinpentoxyd* oder *Vanadinsäure*

(1) $VO_2, 2SO_3 + 4HO$ nach Berzelius.

anhydrid, V_2O_5 , macht Derselbe keine weiteren Angaben (vgl. S. 239). Diejenigen vanadins. Salze, welche auf 1 Mol. der Säure 3 Atome einer einsäurigen Base enthalten, betrachtet Roscoe auf Grund des von Czudnowicz (1) beobachteten Verhaltens der Säure beim Schmelzen mit kohlen. Alkali als die normalen, diejenigen welche auf 1 Mol. der Säure nur 1 Atom einer einsäurigen Base enthalten, als metavanadins. Salze, die sogenannten zweifachs. aber als Verbindungen von metavanadins. Salz mit Pentoxyd.

Vanadin.
Verbindun-
gen des-
selben.

	Neue Formel	Alte Formel
Metavanadins. Ammoniak	NH_4VO_3	$NH_4O, (VO)_3$
„ Baryt	$Ba(VO_3)_2$	$BaO, (VO)_3$
Zweifach-vanadins. Ammoniak	$2(NH_4VO_3) + V_2O_5$	$NH_4O, 2(VO)_3$
„ „ Natron	$2(NaVO_3) + V_2O_5$	$NaO, 2(VO)_3$

Chloride. *Vanadyltrichlorid*, $VOCl_3$ (Vanadinsuperchlorid von Berzelius). Zur Darstellung desselben erhitzt man eine innige, vorläufig im Wasserstoffstrom geglühte und in demselben erkaltete Mischung von Vanadinsäure und reiner Zuckerkohle in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase in einem Strom von trockenem Chlor und reinigt das rohe röthlich gefärbte Destillat durch mehrstündiges Durchleiten von trockener Kohlensäure unter Erhitzen bis zum Sieden und zuletzt durch wiederholte Rectification in einem Kohlensäurestrom über Natrium, welches die kleinen Mengen beigemengter anderer Chloride zersetzt. Auch durch Ueberleiten von trockenem Chlor über gelinde erhitztes Vanadintrioxyd, Durchleiten von Kohlensäure durch das erwärmte Destillat und einmalige Rectification über Natrium wird es rein erhalten. Es bildet eine citrongelbe Flüssigkeit, deren spec. Gewicht

bei 14°5	17°5	24°
1,841	1,836	1,828

beträgt. Es erstarrt noch nicht bei -15° , siedet unter einem Druck von 767 MM. bei $126^\circ,7$ und hat die Dampfdichte 6,108 (bestimmt bei 186° , berechnet 6,0). Den Sauer-

(1) Jahresber. f. 1863, 221.

Vanadin-
Verbindun-
gen des-
selben.

stoffgehalt dieser Verbindung wies Roscoe durch folgende Versuche nach : 1) Leitet man den Dampf derselben durch eine z. Th. mit metallischem Kupfer, z. Th. mit Kohle gefüllte, zum Rothglühen erhitzte Kugelhöhre, aus welcher alle Luft durch Wasserstoff ausgetrieben wurde, so tritt sogleich Kohlensäure in Menge auf, unter gleichzeitiger Bildung von Vanadindioxyd und festen Oxychloriden; 2) Magnesium und Natrium verbrennen, in dem luftfreien Dampf erhitzt, zu Oxyd und Chlorid; 3) mit Wasserstoff gemengt durch eine rothglühende Röhre geleitet, liefert der Dampf als Zersetzungsproducte Vanadintrioxyd in glänzenden schwarzen Krystallen und neben einer dunkelrothen Flüssigkeit feste Oxychloride. — *Vanadyldichlorid*, $V\text{OCl}_2$, bildet sich nebst anderen festen Oxychloriden, wenn der Dampf des Trichlorides mit Wasserstoff gemischt durch eine glühende Röhre geleitet wird. In reinerem Zustande erhält man es durch Erhitzen des Vanadyltrichlorides mit Zink in einer geschlossenen Röhre auf 400° , wobei Chlorzink, schwarzes Vanadinoxyd und das in tafelförmigen grasgrünen Krystallen sublimirende Dichlorid die einzigen Producte sind; von dem anhängenden Trichlorid wird es durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 130° befreit. Das Dichlorid hat das spec. Gew. 2,88 bei 15° ; es zerfließt an der Luft, wird von Wasser langsam zersetzt und von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst. *Vanadylmonochlorid*, $V\text{OCl}$, entsteht gleichzeitig mit dem Dichlorid bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf den Dampf des Trichlorides in Glühhitze und scheidet sich an der Eintrittsstelle des Gasgemisches in der erhitzten Röhre ab. Es ist ein leichtes flockiges braunes Pulver, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Salpetersäure. Auch das *Divanadylmonochlorid*, $V_2\text{O}_2\text{Cl}$, entsteht bei derselben Reaction und bildet am äußersten Ende der erhitzten Röhre einen festhaftenden broncefarbigen Ueberzug vom Aussehen des Musivgoldes, der unter dem Mikroskop aus metallglänzenden gelben Kry-

stallen bestehend erscheint. Es ist wie die vorhergehenden in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich.

Vanadin-
Verbindun-
gen des-
selben.

Vanadinmononitrid, VN, bildet sich, wenn man über Vanadyltrichlorid Ammoniakgas bis zur Sättigung leitet, das weisse Product durch Erhitzen von allem Salmiak befreit, das rückständige schwarze Pulver (Dinitrid?) in ein Platinschiffchen bringt und in einer Porcellanröhre unter Ueberleiten von Ammoniakgas mehrere Stunden zu vollem Weissglühen erhitzt. Das so erhaltene von Berzelius als metallisches Vanadin beschriebene Nitrid bildet ein graubraunes Pulver mit metallglänzenden Theilchen, ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich, geht aber beim Erhitzen zuerst in blaues Oxyd und zuletzt in Vanadinsäure über. Mit Natronkalk erhitzt entwickelt es Ammoniak (1).

Vanadindinitrid, VN₂, ist der von Uhrlaub (2) durch gelindes Erhitzen des Vanadylchlorid-Ammoniaks in Ammoniakgas und Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser dargestellte Körper, für welchen Derselbe die Zusammensetzung VN vermuthet hatte.

Das Atomgewicht des Vanadins leitete Roscoe ab 1) nach der von Berzelius angewandten Methode aus dem Gewichtsverlust der Vanadinsäure bei der Reduction im Wasserstoffstrom, und 2) aus dem Chlorgehalt des Vanadyltrichlorides. Vier mit grosser Sorgfalt ausgeführte Reductionsversuche, zu welchen reine Vanadinsäure von verschiedenen Darstellungen diente, ergaben unter der Annahme, daß die Vanadinsäure V₂O₅ und das zurückbleibende Oxyd = V₂O₃ ist, das Atomgewicht V = 51,371 (Minim. 51,257; Ma-

(1) In Phil Mag. [4] XXXV, 818, giebt Roscoe noch an, daß das Mononitrid bei der Behandlung mit Chlorgas Vanadintrichlorid, VCl₃, bildet, welches sich mit Wasser zu Salzsäure und Vanadintrioxyd umsetzt, während das Vanadyltrichlorid, V₂OCl₃, mit Wasser Salzsäure und Vanadinsäure bildet. — (2) Jahresber. f. 1858, 169. Der Gehalt an Vanadin mit dem Atomgewicht V = 51,3 beträgt, nach Uhrlaub's Bestimmungen berechnet 64,1 pC., der theoretische 64,6 pC.

Vanadin-
Verbindun-
gen des-
selben.

xim. 51,485; wahrscheinl. Fehler 0,066) (1). Der Chlorgehalt des Vanadyltrichlorides wurde bei der volumetrischen Bestimmung mit salpeters. Silber, unter Beobachtung aller von Stas (2) angewandten Cautelen im Mittel von 9 Versuchen = 61,306 (Minim. 60,86; Maxim. 61,49) gefunden, bei der gewichtsanalytischen Bestimmung im Mittel von 8 Versuchen = 61,241 pC. (Minim. 61,0; Maxim. 61,55), und als Mittel aller Bestimmungen = 61,276 pC., dem Atomgewicht $V = 51,29$ entsprechend. Das aus allen Versuchsreihen abgeleitete mittlere Atomgewicht des Vanadins ist demnach = 51,33, während das aus Berzelius' Resultaten nach denselben Annahmen berechnete 52,55 (mit dem wahrscheinlichen Fehler 0,12) und das aus Czudnowicz' Bestimmungen berechnete 55,35 (mit dem wahrscheinlichen Fehler 2,33) beträgt. Roscoe vermuthet, daß diese höheren Werthe in Folge eines Gehaltes der Vanadinsäure an niederen Oxyden oder an Phosphorsäure, welche die vollständige Reduction hindert (S. 240), erhalten wurden (3).

Chrom.
Chromoxyd.

Eine innige Mischung von 2 Th. trockenem zweifach-chroms. Ammoniak und 1 Th. Pikrinsäure zersetzt sich nach R. Böttger (4) bei der Berührung mit einem glimmenden Spahn unter Funkensprühen und hinterläßt sehr lockeres schön hellgrünes Chromoxyd.

Chromsäure.

Nach H. Schwarz (5) erfolgt die Zersetzung der chroms. Salze durch Schwefelsäure, wenn diese in der zur Bildung von neutralem oder saurem schwefels. Salz erforderlichen Menge angewendet wird, nur unvollständig. Setzt man einer heißen Lösung von zweifach-chroms. Kali 2 Aeq. Schwefelsäure zu, so krystallisirt aus der erkalteten

(1) Alle Berechnungen sind mit den von Stas angenommenen Atomgewichten des Silbers, Sauerstoffs und Chlors ausgeführt. Vgl. S. 17 ff.; Jahresber. f. 1865, 16. — (2) In Dessen S. 15 angeführter Schrift, S. 41 ff. — (3) Von Berzelius dargestellte Vanadinsäure erwies sich bei Roscoe's Prüfung phosphorsäurehaltig. — (4) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1866/67; J. pr. Chem. CIII, 314; Zeitschr. Chem. 1868, 525. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 81.

den Flüssigkeit wieder zweifach-chroms. Kali und zuletzt eine Mischung von vierfach-chroms. und zweifach-schwefels. Kali (1). Chroms. Baryt und chroms. Blei werden durch äquivalente Mengen von Schwefelsäure nur etwa zu $\frac{1}{4}$ zerlegt; das Bleisalz erfordert zur vollständigen Zersetzung etwa 6 Aeq. Schwefelsäure.

A. Souchay (2) fand den Niederschlag, welcher bei dem Kochen einer mit kohlen. Ammoniak übersättigten Lösung von Uranoxydsalzen gefällt wird, in 100 Th. bestehend aus

Uran.
Uranoxyd-
salze.

U_2O_3	CO_2	NH_3	HO
83,81	2,56	2,56	11,57

welche Werthe mit denjenigen übereinstimmen, die sich für ein Gemenge von kohlen. Uranoxyd-Ammoniak, Uranoxyd-Ammoniak und Uranoxydhydrat in dem Verhältnisse $[U_2O_3, CO_2 + 2(NH_4O, CO_2)] + 2(NH_4O, 2U_2O_3) + 10(U_2O_3, 3HO)$ berechnen.

Schweifigs. Uranoxyd - Alkalidoppelsalze werden nach L. Scheller (3) erhalten, indem man frisch [nach Malaguti's Verfahren (4)] bereitetes Uranoxydhydrat in Wasser suspendirt, schweflige Säure bis zur vollständigen Lösung einleitet, und diese klare concentrirte Lösung (aus welcher sich beim Erhitzen schwefl. Uranoxyd abscheidet) mit einer stark sauren Lösung von schwefl. Kali, Natron oder Ammoniak versetzt. Die Doppelsalze scheiden sich sogleich zum größten Theil, und nahezu vollständig bei gelindem Erwärmen als krystallinische gelbe Niederschläge ab, welche rasch auf einem Filtrum zu sammeln, zu pressen und über Schwefelsäure und Aetzkalk zu trocknen sind. So getrocknet enthalten sie 1 oder 2 Mol. Wasser, welches sie erst bei der Temperatur ihrer Zersetzung verlieren. In hypo-

(1) Vgl. Bolley in Ann. Ch. Pharm. LVI. 113. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 400; Zeitschr. Chem. 1868, 527. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 238; J. pr. Chem. CIV, 56; Zeitschr. Chem. 1867, 522; Bull. soc. chim. [2] VIII, 417. — (4) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 602.

thetisch wasserfreiem Zustand haben sie folgende Zusammensetzung ($U = 120$) :

Kalisalz	U_2KHSO_6
Natronsalz	U_2NaHSO_6
Ammoniakalsalz	$U_2NH_4HSO_6$

In Wasser ist nur das Natronsalz ziemlich löslich; leichter lösen sie sich in wässriger schwefliger Säure und zwar das Natronsalz am reichlichsten, das Kalisalz am wenigsten. Den von Berthier (1) als schwefligs. Uranoxyd beschriebenen Niederschlag, welcher aus Uranoxydsalzen durch schwefligs. Ammoniak in der Siedehitze gefällt wird, hält Scheller ebenfalls für das Ammoniakdoppelsalz. Wegen seiner, wenn auch nur geringen Löslichkeit in Wasser ist dasselbe keine geeignete Form zur Trennung des Uranoxydes von anderen Oxyden.

Mangan.
Ueberman-
ganoxüre.

Weltzien (2) war bezüglich der Einwirkung von verdünntem und schwach saurem Wasserstoffhyperoxyd auf Lösungen von übermangans. Kali zu dem Resultat gekommen, daß dieselbe unter Bildung von Kalihydrat und Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat (3) oder (wie Er später annahm) von Manganoxydhydrat (4) erfolge. In der Zusammensetzung der so erhaltenen Niederschläge hatten sich jedoch Schwankungen ergeben, deren Grund L. Swiontkowski (5) auf Weltzien's Veranlassung jetzt näher untersucht hat. Nach Swiontkowski sind diese Niederschläge immer Gemenge von Manganoxyd- und Hyperoxydhydrat in wechselndem Verhältniß; sie entstehen aber mit reinem Wasserstoffhyperoxyd unter wesentlich anderen Erscheinungen als mit säurehaltigem. Eine frisch bereitete Lösung von reinem krystallisirtem übermangans. Kali färbt sich auf Zusatz von säurefreiem Wasserstoffhyperoxyd unter

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 606. —

(2) Jahresber. f. 1866, 108. — (3) Compt. rend. LXII, 642. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 140. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 205; Zeitschr. Chem. 1867, 179; Bull. soc. chim. [2] VIII, 404.

lebhafter Entwicklung von Sauerstoff tief kaffeebraun, ohne einen Niederschlag abzuscheiden; sie nimmt zugleich alkalische Reaction an. Verdampft man sie im Vacuum oder im Wasserbade, so scheidet sie einen braunen Niederschlag ab; dasselbe geschieht bei der Sättigung durch eine Säure, bei Zusatz von Kalilauge, von Salzen, Alkohol oder Aether, sowie wenn sie auf ein Filter gebracht wird, durch welches eine manganfreie alkalische Lösung abfließt. Wendet man statt des reinen ein säurehaltiges Wasserstoffhyperoxyd in genügender Menge an (wie dies bei Weltzien's Versuchen geschehen war), so erfolgt die Fällung wegen der Sättigung des Alkali's sogleich. In diesem Falle ist das Verhältniß der beiden Oxyde von der Concentration und dem Säuregehalt des Wasserstoffhyperoxydes abhängig, bei Anwendung von reinem Wasserstoffhyperoxyd aber nicht nur von der Menge desselben, sondern auch von der Behandlungsweise der kaffeebraunen Lösung. Die Menge des Manganhyperoxydhydrates erreicht ein Maximum, wenn das Wasserstoffhyperoxyd nur in der genau erforderlichen Menge zugesetzt wird (bis eine Probe der Mischung nach Zusatz von Säure über dem Niederschlag keine röthliche Färbung der Flüssigkeit mehr erkennen läßt). Die folgenden analytischen Resultate Swiontkowski's zeigen den Einfluß aller dieser Bedingungen. Die Niederschläge 1), 2), 3) sind die in Weltzien's Abhandlung angeführten, durch schwach säurehaltiges Wasserstoffhyperoxyd aus der Lösung des übermangans. Kali's gefällt; 4) wurde erhalten durch genaue Zersetzung mit reinem Wasserstoffhyperoxyd, Zusatz einer doppelt so großen Menge desselben und Fällern mit Salzsäure; 5) durch genaue Zersetzung mit reinem Wasserstoffhyperoxyd und Fällern mit Salzsäure; 6) aus der ebenso bereiteten nicht angesäuerten Lösung durch Eindampfen im Wasserbade; 7) aus derselben Lösung durch Verdunsten im Vacuum. In 100 Th. enthielten dieselben, auf wasserfreie Substanz berechnet

Mangan.
Ueberman-
gansäure.

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
Manganoxyd	78,22	75,70	60,49	51,28	48,68	31,02	26,27
Manganhyperoxyd	21,78	24,30	39,51	48,72	51,32	68,98	73,73.

Swiontkowski glaubt, daß das übermangans. Kali durch reines Wasserstoffhyperoxyd zuerst vollständig zu saurem mangans. Kali und dann erst unter Freiwerden von Kali und Bildung von Oxyden weiter reducirt werde, welche letzteren in einem eigenthümlichen Zustande gelöst bleiben. Es gelang nicht die Reduction so zu leiten, daß eines der Oxyde rein erhalten worden wäre; dagegen glaubt Swiontkowski durch Fällung der kaffeebraunen Lösung (welche nur mit soviel Wasserstoffhyperoxyd versetzt war, daß sie keine Ueermangansäure mehr enthielt) mit salpeters. Silber saures mangans. Silber erhalten zu haben. Der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag war schwarz, von glänzendem muschligen Bruch und wurde durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Chlor und Ausscheidung von Chlorsilber zerlegt (was nach Swiontkowski bei einem Gemenge von Silberoxyd mit den höheren Oxyden des Mangans nicht geschieht). Die Analyse desselben ergab in 100 Th.

	Ag ₂ O	MnO	O	H ₂ O
	46,18	35,25	13,33	5,24
Berechnet für Mn ₂ Ag ₂ H ₂ O ₈	50,88	31,14	14,04	3,94.

Nach Beobachtungen von W. B. Giles (1) wird eine Lösung von übermangans. Kali durch metallisches Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit unter Bildung von Quecksilberoxydul, Manganoxydhydrat und kaustischem Kali zersetzt, rascher in der Siedehitze, wobei zugleich Quecksilberoxyd entsteht. Auch Silber scheint durch die Lösung angegriffen zu werden; auf Zink und Kupfer wirkt sie nicht ein. — Magnesium und Aluminium werden nach Crookes (2) durch übermangans. Kali in der Kälte nicht und in der Siedehitze nur sehr langsam oxydirt, Thallium dagegen schon in der Kälte.

(1) Chem. News XV, 204; Zeitschr. Chem. 1867, 412; Bull. soc. chim. [2] VII, 394; N. Arch. ph. nat. XXX, 179. — (2) Ebendasselbst.

J. Nicklés (1) hat über einige Fluorverbindungen des Mangans berichtet. Mischt man die ätherische Lösung des Manganperchlorides (2) mit wässriger Flußsäure, so verschwindet die grüne Farbe des Chlorides und es entsteht *fluormanganige Säure*, MnFl_3 , welche sich in der wässrigen Schichte mit brauner Farbe löst. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man Manganhyperoxyd mit wässriger Flußsäure behandelt, von welcher es langsam aufgenommen wird. Nicklés scheint dieses Fluorid nicht im reinen Zustand erhalten zu haben. Es löst sich in Alkohol und bei Abwesenheit von Wasser auch in Aether. Die wässrige Lösung oxydirt Eisenoxydulsalze, entfärbt Indigo, erzeugt mit Anilin und Naphtylamin gefärbte Substanzen und verwandelt Carbonsäure in einen harzigen Körper; auf Kohlehydrate wirkt sie nicht ein. Im verdünnten Zustande zersetzt sie sich leicht, besonders bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Chlormetallen, unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat. Fluorkalium erzeugt in der wässrigen Lösung einen rosenrothen Niederschlag, der bei 100° getrocknet die Formel $\text{KFl}, \text{MnFl}_3$ hat; Fluorammonium giebt einen ähnlichen aber löslicheren Niederschlag, und das noch leichter lösliche Natriumdoppelsalz wird nur durch Zusatz von Alkohol gefällt. Diese Doppelsalze lösen sich mit violetter Farbe in concentrirter Phosphorsäure. In verdünnter wässriger Lösung zersetzen sie sich ebenso leicht wie das freie Manganfluorid, nur bei Gegenwart überschüssiger alkalischer Fluormetalle werden sie beständiger. Sie sind schmelzbar und nehmen im geschmolzenen Zustand eine beim Erstarren wieder verschwindende blaue Farbe an; durch längeres Schmelzen werden sie unter Bildung basischer Verbindungen (z. B. $4\text{KFl}, \text{MnFl}_3$) zerlegt; ein solches basisches Salz entsteht auch,

(1) Compt. rend. LXV, 107; Bull. soc. chim. [2] VIII, 408; Instit. 1867, 225; Zeitschr. Chem. 1867, 559. — (2) Jahresber. f. 1865, 224.

Mangan.
Fluorverbindungen des-
selben.

wenn Mangansuperoxyd mit Fluorkalium geschmolzen wird. Nicklés erhielt ferner durch Doppelzersetzung einige Fluormangansalze der schweren Metalle und durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure ebensolche einiger organischen Basen, welche sehr leicht veränderlich sind. — Setzt man einer siedenden Lösung von Fluorkalium oder Fluorammonium tropfenweise Manganperchlorid zu, so scheidet sich ein rosenrothes Pulver ab, nach Nicklés *fluoroxymanganige Säure*, MnOFl ; das Kalisalz derselben hat die Formel KFl, MnOFl . In ätherischer Lösung werden die beiden vorgenannten Säuren erhalten, indem man das Kalisalz mit wasserfreiem Aether behandelt, der mit Fluorsiliciumgas gesättigt ist; die Lösungen sind braun gefärbt und geben beim Schütteln mit Wasser die Säure an dieses ab. Auch das Manganesquifluorid bildet unter gleichen Bedingungen Doppelsalze von ähnlichen Eigenschaften, welche Nicklés als *Sesquifluomanganate* und *Sesquioxifluomanganate* bezeichnet. Das Kalisalz der letzteren Reihe hat die Formel $2\text{KFl, Mn}_2\text{Fl}_2\text{O}$. — Bei der Einwirkung von wässriger Flußsäure auf übermangans. Kali entsteht unter Entwicklung von Ozon und Entfärbung der Lösung ein rosenrother Niederschlag, welcher das Kalisalz einer der angeführten Säuren ist (1).

Arsen.

A. Bettendorf (2) machte Mittheilung über die allotropischen Zustände des Arsens (3). Sublimirt man Arsen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Wasserstoffstrom, so setzt sich dem erhitzten Röhrentheil zunächst hexagonal krystallisirtes metallisches Arsen (*As α* nach Berzelius), in einiger Entfernung von demselben amorphes schwarzes glasglänzendes (*As β* nach Berzelius) ab, während sich der äußerste Theil der Röhre mit einem Pulver beschlägt,

(1) Vgl. auch Wöhler's Beobachtungen L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 658. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 110; J. pr. Chem. CII, 479; Zeitschr. Chem. 1868, 8; Sill. Am. J. [2] XLV, 254. — (3) Vgl. Berzelius, Ann. Ch. Pharm. XLIX, 247.

das zuerst gelb erscheint, sich aber rasch grau färbt. Bedingung für die Bildung des amorphen glasglänzenden Arsens ist Abkühlung des Dampfes auf 210 bis 220°. Am leichtesten erhält man es bei der Sublimation in einer luftleer gemachten Röhre, oder in einer Verbrennungsröhre, welche am einen Ende U-förmig gebogen ist und mit diesem Theil in ein auf 220° erhitztes Oelbad taucht, während das dicht neben der Biegung liegende Arsen im Wasserstoffstrom verflüchtigt wird; die U-röhre bekleidet sich alsdann mit einem durch Stöße in spröden Schuppen ablösbaren Spiegel der amorphen Modification. Das spec. Gew. derselben beträgt 4,710 bis 4,716 (1). Auf 360° erhitzt verwandelt sie sich unter Wärmeentwicklung in krystallinisches Arsen und zwar bei raschem Erhitzen unter Zischen und Dampfentwicklung. Sie ist weniger leicht oxydirbar als das krystallinische Arsen, verändert sich an feuchter Luft nur langsam und wird auch von verdünnter Salpetersäure nur schwierig angegriffen. Die bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Spiegel scheinen derselben Modification anzugehören. — Das oben erwähnte pulverige Arsen erscheint unter dem Mikroskop aus perlschnurartig aneinander gereihten Kügelchen bestehend. Sein spec. Gew. beträgt bei 14° 4,710. Es geht bei 360° ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung in die krystallinische Modification über, doch ist es leichter oxydirbar als das amorphe glasglänzende Arsen. Es gelang Bettendorf nicht das zuerst erscheinende gelbe Pulver, welches vielleicht eine dritte, weiche Modification darstellt, unverändert zu erhalten. Das spec. Gew. des krystallinischen Arsens fand Derselbe mit reiner wiederholt im Wasserstoffstrom sublimirter Substanz bei 14° = 5,726 bis 5,728.

C. Marignac (2) hat einige Verbindungen des Fünf-

(1) Vgl. Hittorf, Jahresber. f. 1865, 180. — (2) N. Arch. ph. nat. XXVIII, 5; Bull. soc. chim. [2] VIII, 323; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 237; J. pr. Chem. C, 398; Zeitschr. Chem. 1867, 111.

Arsen-
Fluorverbin-
dungen des-
selben.

fach-Fluorarsens beschrieben (1). *Kaliumarsenfluorid*, $2(\text{KFl}, \text{AsFl}_5) + \text{H}_2\Theta$ bildet sich bei dem Auflösen von arsens. Kali in überschüssiger Flußsäure und krystallisiert aus der concentrirten Lösung in kleinen gut ausgebildeten rhombischen Prismen von der Combination $P \cdot \frac{1}{2} P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \infty \check{P} \infty \cdot \infty \check{P} 2 \cdot \bar{P} \infty \cdot \frac{1}{2} \bar{P} \infty \cdot \check{P} \infty \cdot \frac{1}{2} \check{P} \infty \cdot 0P$. Die Krystalle sind durch vorwiegende Entwicklung von $0P$ oder $\infty \bar{P} \infty$ tafelförmig ausgebildet und die Flächen $0P$, $\infty \bar{P} \infty$ sowie die Macrodomen stark gestreift. Es ist $P : P$ im macrodiagonalen Hauptschnitt $= 84^\circ 0'$; $0P : P = 104^\circ 20'$; $0P : \check{P} \infty = 111^\circ 40'$; $0P : \frac{1}{2} \check{P} \infty = 140^\circ 20'$. In einer Röhre erhitzt schmilzt das Salz unter Entwicklung von Wasser und Flußsäuredämpfen. Seine Lösung wird durch Schwefelwasserstoff langsam gefällt. Verdampft man dieselbe wiederholt, so krystallisirt zuletzt *Kaliumarsenoxyfluorid*, $\text{KFl}, \text{As}\Theta\text{Fl}_5 + \text{H}_2\Theta$, in spitzen rhombischen Tafeln. Dieselbe Verbindung wird auch durch Auflösen von arsens. Kali in einer ungenügenden Menge von Flußsäure erhalten. Versetzt man die Lösung der beiden vorhergehenden Salze mit überschüssigem Fluorkalium und Flußsäure, so krystallisirt bei dem Erkalten der verdampften Lösung *Zweifach-Kalium-Arsenfluorid*, $2 \text{KFl}, \text{AsFl}_5 + \text{H}_2\Theta$, in großen glänzenden an der Luft haltbaren rhombischen Prismen, gewöhnlich von der einfachen Combination $\infty P \cdot 0P$, zuweilen mit den weiteren Flächen $P \cdot \infty \check{P} \infty \cdot \infty \bar{P} 2 \cdot \check{P} \infty \cdot 2 \check{P} \infty$. Es ist $\infty P : \infty P = 97^\circ 0'$; $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 132^\circ 4'$; $0P : \check{P} \infty = 147^\circ 10'$. Durch öfteres Verdampfen und Wiederauflösen verliert dieses Salz Fluorwasserstoff und geht in *Zweifach-Kalium-Arsenoxyfluorid*, $4 \text{KFl}, \text{As}_2\Theta\text{Fl}_5 + 3 \text{H}_2\Theta$ (vielleicht ein Doppelsalz: $2 \text{KFl}, \text{As}\Theta\text{Fl}_5 + 2 \text{KFl}, \text{AsFl}_5 + 3 \text{H}_2\Theta$) über. Dieselbe Verbindung krystallisirt auch aus

(1) Zur Analyse zerlegte Marignac diese Doppelsalze durch Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Trockne, wobei kein Arsen verflüchtigt wird.

einer Lösung des Kaliumarsenoxyfluorides, wenn diese mit neutralem Fluorkalium versetzt wird. Sie bildet glänzende und gut erkennbare, aber sehr flächenreiche, meist auch verwachsene und daher nicht bestimmbare Krystalle.

Th. Rieckher (1) fand die Mengen des Antimons, Antimon. welche aus den Antimonoxydlösungen bei der Behandlung mit Zink und verdünnter Säure in der Form von Metall gefällt und als Antimonwasserstoff abgeschieden werden, bei einigen Versuchen im Verhältniß von 92 : 8 bis 96 : 4 stehend. Nur ein kleiner Bruchtheil des Metalls geht demnach in die Wasserstoffverbindung über (2).

Th. Koller (3) theilte Seine Erfahrungen über die Darstellung von arsenfreiem Antimonpersulfidnatrium Antimonpersulfidnatrium. (Schlippe'schem Salz) mit.

C. Marignac (4) hat auch die Verbindungen des Fluorverbindungen des Antimons. Fünffach-Fluornatriums, SbF_5 , untersucht. Dieses Fluorid, dessen Darstellung von Flückiger (5) vergebens versucht worden war, wird leicht durch Auflösen von Antimon-säurehydrat in Flußsäure erhalten und bleibt nach dem Verdunsten im Vacuum als gummöse Masse zurück; in der Wärme verdampft hinterläßt die Lösung einen weißen unlöslichen Rückstand, der ein Oxyfluorid zu sein scheint. Durch Zusatz von Kali, Natron oder Ammoniak zu der mit Flußsäure angesäuerten Lösung entstehen die Doppelfluoride (6). Sie krystallisiren ihrer leichten Löslichkeit wegen nur schwie-

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 10. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 228. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 136. — (4) In der S. 253 angeführten Abhandlung. — (5) Jahresber. f. 1852, 385. — (6) Um in diesen Verbindungen die Metalle zu bestimmen, erhitze Marignac dieselben mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verjagen des Fluorwasserstoffs; es wird dabei kein Fluorantimon verflüchtigt. Zur Bestimmung des Fluors wurde 1 Grm. des Doppelsalzes mit einer aus 1,12 Grm. Aetzkalk bereiteten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium gemischt und dieser Mischung 1 Grm. kohlens. Kali zugesetzt; der aus Fluorcalcium und kohlens. Kalk bestehende Niederschlag wurde dann in bekannter Weise zerlegt. Sehr genaue Resultate liefert diese Methode nach Marignac nicht.

Antimon.
Fluorverbindungen des-
selben.

rig, sind im festen Zustand luftbeständig, in Lösung aber veränderlich und werden durch öfteres Verdampfen theilweise in Oxyfluorverbindungen verwandelt. Ihre wässrige Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien oder Schwefelwasserstoff gefällt. *Kalium-Antimonfluorid*, KFl , SbFl_3 , krystallisirt aus der durch Verdampfen concentrirten Lösung des gummösen antimons. Kalis in wässriger Flußsäure in dünnen Tafeln. Setzt man der Lösung überschüssiges Fluorkalium zu, so liefert sie durch Verdunsten *Zweifach-Kalium-Antimonfluorid*, 2KFl , $\text{SbFl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Es krystallisirt in schönen glänzenden monoklinometrischen Prismen von der Combination $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot (P \infty) \cdot + P \cdot - P \cdot + 2P \infty \cdot - 2P \infty$, von welchen Flächen die Hemipyramiden nur selten und untergeordnet auftreten. Es ist $\infty P : \infty P = 58^\circ 0'$; $\infty P : \infty P \infty = 119^\circ 0'$; $\infty P \infty : (P \infty) = 91^\circ 0'$; $(P \infty) : (P \infty)$ an der Hauptaxe $= 83^\circ 16'$; $-P : -P = 92^\circ 50'$; der spitze Axenwinkel $= 89^\circ 16'$. Das Salz schmilzt gegen 90° in seinem Krystallwasser und trocknet unter Entwicklung von Fluorwasserstoff zu einer gummösen, in Wasser nicht mehr löslichen Masse ein. Wird eine Lösung von Fünffach-Fluorantimon, welche freie Flußsäure enthält, mit kohlen. Natron versetzt, so krystallisirt nach dem Verdunsten *Natrium-Antimonoxyfluorid*, NaFl , $\text{SbOFl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, in kleinen hexagonalen zerfließlichen Prismen mit rhomboëdrischer oder sechseitiger pyramidalen Zuspitzung. Durch Zusatz von Flußsäure zu letzterem Salz und Verdampfen wird *Natrium-Antimonfluorid*, NaFl , SbFl_3 , erhalten. Es krystallisirt in würfelförmlichen Formen, ist aber doppelbrechend. In Lösung zersetzt es sich leicht und liefert durch Verdampfen wieder die vorhergehende Verbindung. *Ammonium-Antimonfluorid*, NH_4Fl , SbFl_3 , bildet nadelförmige hexagonale, durch ein Rhomboëder (von etwa 96° Endkantenwinkel) zugespitzte Prismen. Aus der mit überschüssigem Fluorammonium versetzten Lösung desselben krystallisirt nach dem Verdunsten *Zweifach-Ammonium-Antimonfluorid*, $2(2\text{NH}_4\text{Fl}, \text{SbFl}_3) + \text{H}_2\text{O}$, in rectangulären plat-

tenförmigen Prismen von der Combination $\infty P . \infty \dot{P} \infty . OP$, untergeordnet auch P nebst unbestimmbaren anderen Flächen (es ist $\infty P : \infty P = 91^{\circ}0'$; $\infty \dot{P} : \infty \dot{P} \infty = 134^{\circ}25'$; $\infty P : P = 148^{\circ}25'$). Keines der Antimondoppelfluoride und keine der analogen Arsenverbindungen ist mit den entsprechenden Tantal- und Niobfluordoppelsalzen isomorph.

Tellur.

Zur Verarbeitung eines gemischten, aus Gold, Tellurgold, Tellursilber, kohlen. Salzen und Quarz bestehenden Tellurerzes wandte H. Schwarz (1) das folgende Verfahren an. Das gepulverte Erz wird, in mehrere Bechergläser vertheilt, mit starker Salpetersäure übergossen, nach der ersten heftigen Einwirkung gelinde damit erwärmt, die Mischung dann in einer Schale zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst mit Wasser, hierauf nach abermaligem Trocknen mit starker Salzsäure in der Wärme ausgezogen und zuletzt mit Königswasser digerirt. Aus dem wässerigen Auszug fällt man durch Salzsäure das Silber und aus der verdampften Lösung in Königswasser durch Eisenoxydulsalz das Gold. Die hierbei erhaltenen Flüssigkeiten und Waschwässer werden verdampft, mit dem salz. Auszug vereinigt und das Tellur durch Zink oder durch schweflige Säure in der Wärme gefällt. Das abgeschiedene gewaschene und getrocknete Tellur läßt sich durch Erhitzen in einem Strom von Leuchtgas leicht in einer Glasröhre zu silberweißem Metall schmelzen. — Bei der Darstellung in größerem Mafsstabe hält übrigens Schwarz die Behandlung mit Chlorgas für vortheilhafter.

Zink.

Nach Versuchen von A. Siersch (2) wird Zink von Chlornatriumlösung unter Entwicklung von Wasserstoff, Bildung von Chlorzink-Chlornatrium und Abscheidung von Zinkoxyd angegriffen. Zinkoxyd löst sich in Chlornatriumlösung langsam in der Kälte, rascher und reichlicher in der

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 29. — (2) Wiener acad. Ber. LV (2. Abth.), 97; Chem. Centr. 1867, 510; im Auszug J. pr. Chem. C, 507; Zeitschr. Chem. 1867, 512; Bull. soc. chim. [2] IX, 48.

Wärme auf, indem die Lösung alkalische Reaction annimmt.

Zinkoxyd-
salze.

W. Heintz (1) hat über einige unter Seiner Leitung untersuchte phosphors. Salze des Zinkoxyds berichtet. Das nach Graham's Angabe (2) durch Fällen einer heißen Lösung von schwefels. Zinkoxyd mit einer Lösung von phosphors. Natron bereitete Salz, für welches Graham die Formel $2\text{ZnO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 2\text{HO}$ aufgestellt hatte, erwies sich als das normale, von Debray (3) bereits namhaft gemachte, $(\text{P}\Theta)_2, \text{Zn}_2, \Theta_6 + 4\text{H}_2\Theta$, vielleicht mit einer kleinen Beimischung des $\frac{2}{3}$ fachs. Salzes. Dieselbe Zusammensetzung hat auch der krystallinische Niederschlag, welcher aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von schwefels. Zinkoxyd durch eine ebenfalls essigs. Lösung von phosphors. Natron gefällt wird, sowie derjenige, welcher sich aus einer siedenden Auflösung des phosphors. Salzes in verdünnter Phosphorsäure abscheidet; ein Salz von der Formel $(\text{P}\Theta)_2, \text{Zn}_2\text{H}_2, \Theta_6 + x\text{H}_2\Theta$ ist demnach bis jetzt nicht dargestellt. Alle diese Niederschläge sind krystallinisch und erscheinen unter dem Mikroskop aus rechtwinkligen Blättchen und bei sehr langsamer Bildung aus rhombischen Täfelchen bestehend. Vor dem Löthrohr schmelzen sie zu farblosen, bei dem Erkalten undurchsichtig werdenden Perlen, im Platintiegel sind sie über der Gasflamme unschmelzbar.

Phosphors. Zinkoxyd-Ammoniak wird nach Versuchen von Rother erhalten, indem man schwefels. Zinkoxyd (64 Grm. des krystallis. Salzes) in verdünnter Lösung mit Phosphorsäure (100 Grm. 15procentiger), ebenfalls mit vielem Wasser verdünnt mischt, Ammoniak bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags zusetzt (4) und die Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 356; Zeitschr. Chem. 1868, 15; Chem. Centr. 1868, 441. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 16. — (3) Jahresber. f. 1860, 72. — (4) Bei Anwendung von magnesia-haltigem Zinksalz bleibt ein Niederschlag von phosphors. Ammoniak-Magnesia, der nach der Klärung im verschlossenen Gefäße abzufiltriren ist.

Zinkoxyd-
salze.

in einem flachen Gefäße an die Luft stellt. Das Doppelsalz scheidet sich in farblosen, fest an der Schale haftenden Krusten ab, die aus mikroskopischen rectangulären Tafeln bestehen und deren Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande der Formel $P\Theta, NH_4Zn, \Theta_3 + H_2\Theta$ entspricht. Das Salz schmilzt vor dem Löthrohr zu einem durchsichtig bleibenden Glase. Ersetzt man bei der Darstellung die Lösung der Phosphorsäure durch eine solche von phosphors. Natron, so wird ein im Aussehen ähnliches aber natronhaltiges und leicht schmelzbares Doppelsalz erhalten. Bei Anwendung concentrirter Lösungen des schwefels. Zinkoxyds und der Phosphorsäure scheidet sich nach längerem Stehen in einem verschlossenen Gefäße in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag ab, der nach Analysen von Heintz und von H. Schweikert (1) lufttrocken die Formel $(P\Theta)_6, (NH_4)_3Zn_6, \Theta_{12} = 3PO_5, 4NH_4O, 6ZnO$, hat und demnach ein wasserfreies überbasisches Doppelsalz ist. Schweikert hat die Darstellung desselben nochmals beschrieben.

Der Versuch, phosphors. Zinkoxyd-Natron oder -Kali durch Auflösen von phosphors. Zinkoxyd in wenig alkalischer Lauge und Aussetzen der Lösung an die Luft zu erhalten, ergab Heintz ein negatives Resultat. Ein *Natron-doppelsalz* von der Formel $P\Theta, NaZn, \Theta_3$ erhielt aber unter Seiner Leitung L. Scheffer (2) durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. phosphors. Natron - Ammoniak mit 1 Mol. Zinkoxyd, Pulvern der emailartigen Schmelze, Schlämmen und Auswaschen mit kaltem Wasser. Es stellt ein wasserfreies weißes Pulver dar, das in Wasser und Essigsäure schwer löslich ist und selbst durch kochendes Wasser nicht zersetzt wird. Verdünnte Mineralsäuren lösen es mit Leichtigkeit.

Nach W. Marmé (3) sind alle in Wasser und verdünnter Säure löslichen Cadmiumverbindungen giftig und veranlassen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 57; Zeitschr. Chem. 1868, 288. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 53; Zeitschr. Chem. 1868, 306. — (3) N. Repert. Pharm. XVI, 308.

bei innerlicher oder hypodermatischer Anwendung zunächst Entzündung der Magen- und Darmschleimhaut und später als entferntere Wirkung Schwindel, Erbrechen, Kräfteverfall und Krämpfe. 0,3 bis 0,6 Grm. eines Cadmiumsalzes sind bei der Einführung in den Magen zur Tödtung eines Kaninchens ausreichend; viel kleinere Mengen genügen bei der Einführung in das Gefäßsystem oder die Gewebe. Kohlens. Alkalien nebst Eiweißlösung sind die besten Gegengifte. Das resorbierte Cadmium läßt sich in allen Geweben nachweisen; die Elimination desselben erfolgt hauptsächlich durch die Nieren. — Schwefelcadmium ist nicht giftig.

Indium,
und Verbin-
dungen des-
selben.

Die Kenntnifs des Indiums (1) ist durch weitere Beiträge von Cl. Winkler (2) erweitert worden. Nach Seinen Beobachtungen scheint dieses Metall in der Natur nur spärlich und als schwer erkennbarer Trabant vorzukommen. Er fand dasselbe noch in der schwarzen Blende (Christophit) von Breitenbrunn in Sachsen im Betrag von 0,0062 pC., aber weder in der verwandten schwarzen Blende von Turcz in Ungarn, noch in schlesischem Galmei und den daraus erhaltenen Producten und ebensowenig (durch spectralanalytische Untersuchung) in irgend einem anderen Mineral. Da sich ferner ergeben hat, daß das Indium seiner Schwerflüchtigkeit wegen in die ersten Producte der Zinkdestillation, das Zinkgrau und den Zinkstaub, in geringerer Menge übergeht, als in das Zink selbst, so bleibt dieses bis jetzt (außer dem Röstflugstaub von Juliusütte) (3) das zweckmäßigste Rohmaterial (4). Winkler empfiehlt, den daraus

(1) Jahresber. f. 1863, 236; f. 1864, 240; f. 1865, 230; f. 1866, 222. — (2) J. pr. Chem. CII, 273; Ann. ch. phys. [4] XIII, 490; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 207; Bull. soc. chim. [2] IX, 207. — (3) Jahresber. f. 1866, 222. — (4) In größerem Maßstabe würde sich das Indium nach Winkler durch Rösten der gemahlten Zinkblende (wobei alles Indium in schwefels. Salz übergeht), Auslaugen des Productes und Fällung der Lösung in der Siedehitze durch metallisches Zink erhalten lassen.

in bekannter Weise dargestellten Metallschwamm mit etwa der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure zum Brei anzurühren und die Mischung so lange sich selbst zu überlassen, bis sie zu einer trockenen bröcklichen Masse geworden ist, die man zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure zum Dunkelrothglühen erhitzt. Man trägt sie hierauf zerrieben in kaltes Wasser ein, erwärmt allmählig zum Sieden, filtrirt die Lösung vom schwefels. Blei ab, fällt dieselbe nebst den Waschwassern durch überschüssiges Ammoniak und behandelt den Niederschlag von eisenhaltigem Indiumoxyd nach dem früher beschriebenen oder nach dem folgenden Verfahren. Die salzsaure Lösung des rohen Oxyds wird mit einer äquivalenten Menge Chlornatrium versetzt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in vielem kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch der grössere Theil des Indiums als *fast* eisenfreies Schwefelmetall abgeschieden wird. Das saure Filtrat verdampft man zur Trockne und behandelt es in gleicher Weise; nach der dritten Fällung enthält die Lösung neben Eisenoxydul nur noch Spuren von Indium. — Zur Darstellung des metallischen Indiums in kleinem Mafsstabe ist die Reduction durch Wasserstoff zweckmäßiger als die durch Kohle oder kohlenhaltige Flüsse, welche der erforderlichen hohen Temperatur wegen mit Verlust verknüpft ist; zur Reduction grösserer Mengen ist Natrium vorzuziehen. Man schichtet das fein zerriebene Oxyd in einem Porcellantiegel mit dem gleichen Gewicht in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums, bedeckt die eingedrückte Mischung mit geschmolzen gewesenem Chlornatrium und erhitzt den Tiegel, der in einen zu verschließenden Thontiegel eingesetzt wird, im Windofen zuerst mäßig bis zur Beendigung der Reaction und dann zur Rothglühhitze. In der nach dem Erkalten zerschlagenen Masse findet sich dann ein Regulus von natriumhaltigem Indium. Zur Abscheidung des größten Theiles des Natriums bringt man denselben in kaltes Wasser, wascht nach Been-

Indium, und
Verbindun-
gen des
selben.

Indium, und
Verbindun-
gen des-
selben.

digung der heftigen Wasserstoffentwicklung das zerdrückte Metall mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ab, erwärmt es in einem Porcellantiegel und übergießt es in demselben mit geschmolzenem Cyankalium, mit dem man es einige Zeit im Schmelzen unterhält. Der so behandelte Regulus ist spröde, von der Farbe des Arseniknickels und noch natriumhaltig, obschon er das Wasser nicht mehr zersetzt. Zur weiteren Reinigung schmilzt man in einem Porcellantiegel etwas kohlen. Natron und trägt in die 1 bis 2 MM. tiefe Schicht ein vorher angewärmtes, 1 bis 2 Grm. schweres Stück des Metalls ein. Es verflüssigt sich schnell, geräth unter Ausstoßen von Natriumdämpfen in treibende Bewegung und bedeckt sich mit Schüppchen von Indiumoxyd; man entfernt die Flamme sobald alles Metall mit einer Haut überzogen ist und findet nach dem Erkalten den Regulus rein und vollkommen dehnbar. Die Reduction von Indiumchlortür durch Natrium ist nicht zu empfehlen; bei einem Versuche erfolgte (mit einer Mischung von 15 Grm. Chlortür und 10 Grm. Natrium) weit unter der Glühhitze die heftigste Explosion.

Das reine Indium ist dicht und ohne krystallinische Structur. Es ändert sein spec. Gew. (7,421 bei 16°,8) durch Hämmern und Auswalzen nicht, schmilzt bei 176° ohne sich an der Luft zu oxydiren und überzieht sich erst bei gesteigerter Temperatur mit einer grauen Haut von Suboxyd, die später Regenbogenfarben zeigt und zuletzt in gelbes Oxyd übergeht. In lebhafter Glühhitze verbrennt das Metall mit violetter Flamme und braunem Rauch zu Oxyd. Es ist viel schwerer flüchtig als Cadmium und Zink und kann in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom nicht destillirt werden (1)

(1) Schrötter hat nach einer vorläufigen Mittheilung (Wien. acad. Ana. 1867, 82) etwa 80 Grm. metallisches Indium aus gerösteter Freiburger Blende dargestellt und durch Umschmelzen im Wasserstoffstrom mit vollkommen blanker Oberfläche erhalten, theilweise auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff in lebhaft metallglänzenden Kügelchen sublimirt.

und der darüber geleitete Wasserstoff brennt nicht mit blauer Flamme (nur das fein zertheilte Metall verdampft beim Glühen im Wasserstoffstrom in geringer Menge und veranlaßt blaue Flammenfärbung). Eine Wasserstoffverbindung des Indiums scheint nach Winkler's Versuchen nicht zu existiren. In Bezug auf das electrische Verhalten bildet es mit dem Cadmium und Zink die Reihe — In Cd Zn — ; es wird daher aus seinen Lösungen auch durch Cadmium metallisch gefällt und ist in feuchter kohlensäurehaltiger Luft viel schwieriger oxydirbar als diese beiden Metalle. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung langsam, von concentrirter Salzsäure rasch gelöst, von Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd oxydirt und durch concentrirte Schwefelsäure in pulveriges wasserfreies schwefels. Salz verwandelt. Essigsäure und Kalilauge wirken nicht darauf ein. — In dem Spectrum der Indiumflamme sind außer der violetten Linie α und der blauen β noch zwei schwächere blaue Linien erkennbar, wenn man in den Brenner statt des Leuchtgasen Wasserstoff unter Druck einströmen läßt.

Indium; und
Verbindun-
gen des-
selben.

Das Atomgewicht des Indiums fand Winkler jetzt

1) durch Umwandlung des reinen Metalls in wasserfreies Oxyd in drei Versuchen = 37,806 (1) bis 37,879 [wenn Indiumoxyd = InO und $\text{H} = 1$] und 2) durch Zersetzung von Natriumgoldchlorid mittelst des reinen Metalls und Bestimmung des abgeschiedenen Goldes (2) = 37,730 und 37,800; im Mittel aller Zahlen $\text{In} = 37,813$.

Oxyde des Indiums. Erhitzt man das durch Glühen des salpeters. Salzes dargestellte Oxyd im Wasserstoffstrom, so ändert es bei 180 bis 190° seine Farbe unter Bildung von Wasser in Grün oder Blaugrün, bei 220 bis 230° in Grau und bei 300° in tiefes Schwarz um; erst in schwacher

(1) In der Abhandlung findet sich die irrthümliche Zahl 87,811. —

(2) S. die Beschreibung dieser Methode bei Kobalt; das Atomgewicht des Goldes Au ist bei der Berechnung = 196 angenommen.

Indium, und
Verbindun-
gen des-
selben.

Glühhitze erfolgt die Reduction zu Metall. Die schwarze bei 300° gebildete Substanz ist *Indiumsuboxyd*, In_2O_3 . Es bildet ein lockeres, leichtes Pulver, das sich noch warm an die Luft gebracht, rasch aber ohne Erglimmen in Oxyd verwandelt, an Quecksilber kein Metall abgibt, von concentrirter Salpetersäure augenblicklich unter Entwicklung von Stickoxyd, von verdünnten Säuren langsam unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Die Zusammensetzung des grünen Reductionsproductes fand Winkler der Formel $\text{In}_7\text{O}_6 = 5 \text{InO} + \text{In}_2\text{O}_3$, die des grauen der Formel $\text{In}_6\text{O}_5 = 4 \text{InO} + \text{In}_2\text{O}_3$ entsprechend; doch läßt Er es unentschieden, ob diese Substanzen wohl definirte Verbindungen sind und ob die grüne Farbe nicht durch einen schwachen Eisengehalt verursacht wird (einmal wurde bei unvollständiger Reduction sehr reinen Indiumoxydes ein lichtblaues Product erhalten). Das reine, durch Glühen des Hydrats erhaltene *Indiumoxyd*, InO , hat eine licht erbsengelbe Farbe (dunkelgelbes Oxyd ist eisenhaltig), die sich beim Erhitzen verdunkelt und während des Glühens in Rothbraun übergeht. Glüht man abgeröstetes Schwefelindium mit salpeters. Kali und kohlen. Natron, so bleibt bei dem Auskochen der Schmelze Indiumoxyd als sehr fein vertheiltes, sich langsam absetzendes weißes Pulver zurück (1). Es ist selbst in Weißglühhitze nicht flüchtig und verbindet sich mit Säuren unter Erhitzung. Das Hydrat wird durch Ammoniak aus Indiumlösungen in der Kälte als gallertiger weißer Niederschlag gefällt, der an der Luft zu hornartigen Stücken eintrocknet, und geglüht ein lichtgelbes bis weißes dichtes Oxyd hinterläßt. In der Siedehitze gefälltes Hydrat ist dagegen dicht und schwer und giebt geglüht ein

(1) Winkler giebt nicht an, ob und welche Unterschiede zwischen diesem und dem licht erbsengelben Oxyde bestehen. Das letztere wird um so heller, je vollständiger durch wiederholte Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff in der oben angegebenen Weise der Eisengehalt entfernt ist.

erdiges Oxyd. Die Zusammensetzung des lufttrockenen Hydrates entspricht der Formel $5 \text{ InO}, 6 \text{ HO}$; bei 100° geht es in das Hydrat InO, HO über. Die Indiumoxydsalze geben mit Ammoniak, mit kohlen. und doppelt-kohlen. Natron (mit diesem unter Entwicklung von Kohlensäure) weisse, im Ueberschufs des Fällungsmittels unlösliche Niederschläge; Gegenwart von Weinsäure hindert die Fällung durch Ammoniak. Kali und Natron geben eine weisse, im Ueberschufs lösliche Fällung; die alkalische Lösung trübt sich bald. Auch kohlen. Ammoniak fällt einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschufs wieder löst und aus dieser Lösung in der Siedehitze unter Kohlensäureentwicklung gefällt wird. Phosphors. Natron giebt einen weissen, in Aetzkali löslichen Niederschlag, der sich ebenfalls bald wieder aus der Lösung abscheidet; Ferrocyankalium einen weissen, einfach-chroms. Kali einen gelben Niederschlag; Ferridcyankalium, zweifach-chroms. Kali und Gallustinctur geben keine Fällung. Oxalsäure erzeugt nur in concentrirten neutralen Lösungen einen krystallinischen Niederschlag, die Fällung ist immer unvollständig; kohlen-saurer Baryt scheidet dagegen alles Indium ab. Schwefelwasserstoff fällt neutrale und essigs. Lösungen vollständig, mit einer Mineralsäure versetzte schwach saure theilweise, stark saure nicht; bei sehr grosser Verdünnung wird in diesem Falle die Wirkung der Säure paralysirt, weshalb eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte saure Indiumlösung sich bei dem Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung von Schwefelindium trübt. Der citron- bis feurig-gelbe Niederschlag färbt sich bei dem Erhitzen mit Mehrfach-Schwefelammonium weiss, löst sich zuweilen theilweise und scheidet sich dann bei dem Erkalten mit weisser Farbe und voluminöser Beschaffenheit wieder ab. Auch die Lösung des Indiumoxyds in überschüssigem kohlen. Ammoniak wird durch Schwefelwasserstoff weiss gefällt (1).

Indium, und
Verbindun-
gen des-
selben.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 241.

Indium, und
Verbindung-
gen des-
selben.

Schwefels. *Indiumoxyd* bleibt, wenn die wässrige Lösung bei 100° verdampft wird, als gummöse Masse von der Zusammensetzung $\text{InO}, \text{SO}_3 + 3 \text{HO}$ zurück und geht zwischen 250 und 300° in schwammig aufgeblähtes wasserfreies Salz über. Das letztere wird in starker Glühhitze zuerst zu schwerlöslichem basischem Salz und hinterläßt zuletzt reines Oxyd. Das *salpeters. Salz* krystallisirt aus der sauren (schwierig aus der neutralen) Lösung in langen Säulchen oder Nadeln von der Formel $\text{InO}, \text{NO}_3 + 3 \text{HO}$, welche bei 100° 2 Aeq. Wasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen vor der vollständigen Zersetzung unlösliches basisches Salz liefern. Das durch Fällen neutraler Indiumoxydlösungen mit wässriger Oxalsäure oder mit oxals. Alkalien zu erhaltende *oxals. Salz* ist ein krystallinisches weißes Pulver von der Formel $\text{InO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus der heiß bereiteten Lösung in durchsichtigen Kryställchen. Bei Luftabschluß geglüht hinterläßt es sammt-schwarzes Suboxyd, im Wasserstoffstrom metallisches Indium. In Chlorgas überzieht sich das blanke Metall in der Kälte mit einer weißen Haut; in der Wärme schmilzt es zu einer braunen Masse, die bei starkem Erhitzen mit gelbgrünem Licht zu Chlorid verbrennt. *Indiumchlorid*, InCl , sublimirt bei anfangender Weißglühhitze ohne zu schmelzen in weißen weichen Blättchen, bei Luftzutritt unter theilweiser Zersetzung und Bildung von nichtflüchtigem Oxychlorid. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch in der wässrigen Lösung, wenn diese über 100° verdampft wird. Mit den alkalischen Chlormetallen bildet das Indiumchlorid gut krystallisirende Doppelsalze. — Mit Schwefel verbindet sich Indium auf trockenem Wege erst in der Glühhitze. Das so erhaltene *Schwefelindium* (das auch durch Erhitzen von Indiumoxyd mit Schwefel dargestellt werden kann) ist braun, unschmelzbar und vollkommen feuerbeständig. Schmilzt man eine Mischung von Indiumoxyd, Schwefel und kohlena. Natron einige Zeit bei Rothglühhitze und läßt

sodann die Schmelze langsam erkalten, so bleibt bei dem Auslaugen derselben krystallisirtes Schwefelindium in glänzenden gelben bis gelblich-grünen, dem Musivgold ähnlichen Schuppen zurück. — Eine Mittheilung von Richter (1) über Indium enthält nur Bekanntes.

C. F. Barfoed (2) hat bezüglich der charakteristischen Unterschiede der beiden Zinnsäuren eine Reihe von Beobachtungen gesammelt, welche die bis jetzt vorliegenden Angaben (3) über die Eigenschaften derselben ergänzen und theilweise berichtigen.

Verhalten gegen Natronlauge. Gewöhnliche oder *a* Zinnsäure ist in Natronlauge leicht löslich und wird durch einen Ueberschuß derselben aus dieser Lösung nicht abgeschieden. Meta- oder *b* Zinnsäure wird aus ihrer nicht zu verdünnten sauren, sowie aus der kalischen Lösung durch Natronlauge vollständig als Natronsalz gefällt. Der Niederschlag ist leicht löslich in Wasser (4), unlöslich in verdünnter Natronlauge und in schwachem Weingeist. Getrocknet bildet er weiße gummiartige Körner, welche sich im gepulverten Zustand durch Behandeln mit Salzsäure und nachherigem Zusatz von Wasser lösen lassen. Für ein solches, aus der salzs. Lösung der Metazinnsäure durch Natronlauge gefälltes, mit Weingeist gewaschenes und bei 100° getrocknetes Präparat fand Barfoed die Zusammensetzung $\text{NaO}, 9\text{SnO}_2 + 8\text{HO}$.

Verhalten gegen Salzsäure. Die Salzsäureverbindung der *a* Zinnsäure löst sich leicht in Salzsäure vom spec. Gewicht 1,1. Unterwirft man diese sich nur langsam verändernde Lösung der Destillation, so verflüchtigt sich alles

Sinn.
Zinnsäuren.

(1) Compt. rend. LXIV, 827; Bull. soc. chim. [2] VIII, 170; Chem. Centr. 1868, 95; Phil. Mag. [4] XXXIV, 38. — (2) Aus Kongelige danske Videnskabskabernes Selskabs Skrift. [5], naturvidensk. og mathem. Afd., VII, im Auszug J. pr. Chem. CI, 868; Chem. Centr. 1868, 844; Bull. soc. chim. [2] VIII, 406. — (3) Vgl. insbesondere Jahresber. f. 1864, 242. — (4) Fremy fand das metazinns. Natron sehr schwerlöslich, Jahresber. f. 1847/48, 489.

Zinnsäuren. Zinn in der Form von Zinnchlorid. Die Salzsäureverbindung der Metazinnsäure ist in Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht unlöslich und kann durch Waschen mit einer solchen Säure leicht rein erhalten werden. Die frisch bereitete vollkommen reine Verbindung giebt eine farblose Lösung; die gewöhnliche gelbe Farbe derselben rührt z. Th. von einem Rückhalt an Salpetersäure (welche die Bildung von freiem Chlor veranlaßt), z. Th. von einem Eisengehalt oder anderen Verunreinigungen her. Die Lösung zersetzt sich ziemlich rasch, um so leichter je verdünnter sie ist und je weniger freie Säure sie enthält; auch die feste Verbindung erfährt eine ähnliche Umwandlung und wird theilweise unlöslich. Durch concentrirte Salzsäure wird die frisch bereitete nicht getrocknete Metazinnsäure (weniger leicht die bei 100° getrocknete) allmählig in Zinnsäure verwandelt (1), und zwar steigt die Menge der umgewandelten Säure mit der Quantität der Salzsäure, der Dauer des Contactes und mit der Temperatur. Sie betrug unter übrigens gleichen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur 7,7 pC.; bei 55° 34,8 pC.; bei 100° 75,8 pC. der angewandten Metazinnsäure, und bei gleicher Temperatur nach einem Tage 25,2 pC.; nach zwei Tagen 34,8 pC.; 1 Grm. Metazinnsäure ging durch 6 tägige Behandlung mit 35 Grm. starker Salzsäure bei 100° vollständig in Zinnsäure über. Die salzs. Lösung der Metazinnsäure enthält demnach immer mehr oder weniger Zinnsäure, welche in der oben angegebenen Weise abgeschieden werden kann, und hieraus erklärt sich die Thatsache, daß auch die salzs. Lösung der Metazinnsäure bei der Destillation eine gewisse Menge Zinnchlorid liefert (2). *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* Die Niederschläge, welche Schwefelwasserstoff in den Lösungen der beiden Zinnsäuren erzeugt, stellen immer nur Gemenge

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 199; ferner über die Bildung von Metazinnsäure aus α Zinnsäure in saurer Lösung ebendaselbst und Jahresber. f. 1847/48, 441. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 184.

von Zweifach-Schwefelzinn mit *a* oder *b* Zinnsäurehydrat dar; sie sind jedoch nicht identisch. Frisch bereitete concentrirte und saure Lösungen von Zinnchlorid geben einen lichtgelben Niederschlag, der seine Farbe unverändert bewahrt; nicht saure Lösungen einen rothgelben und sehr verdünnte Lösungen einen weissen, erst beim Auswaschen sich gelb färbenden Niederschlag. Alle diese Niederschläge enthalten im feuchten Zustande nach dem Auswaschen neben Zweifach-Schwefelzinn variable Mengen von *a* Zinnsäure (in dem gewaschenen chlorfreien noch feuchten Niederschlage wurden auf 59 Th. Zinn 25,1 bis 30,9 Th. Schwefel gefunden); sie lösen sich leicht in alkalischer Lauge und in erwärmter schwacher Salzsäure und die Lösung zeigt alle Reactionen der *a* Zinnsäure. Bei dem Trocknen nehmen sie unter fortwährendem Aushauchen von Schwefelwasserstoff eine dunkelbraune bis fast schwarze Farbe an und sind dann in Natronlauge nicht mehr völlig löslich. Metazinnsäure wird von Schwefelwasserstoff nur schwierig und sehr langsam angegriffen. Verdünnte salzsaure Lösungen derselben geben mit Schwefelwasserstoff eine weisse, wesentlich aus dem Hydrat der Säure bestehende Fällung, concentrirte eine gelbbraune; beide Niederschläge nehmen nach 24-stündiger Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen eine dunkelbraune und beim Trocknen unter Entweichen von Schwefelwasserstoff eine schwarze Farbe an. Da bei der Auflösung der Metazinnsäure in starker Salzsäure eine gewisse mit den Umständen veränderliche Menge von Zinnsäure entsteht, so sind diese Niederschläge Mischungen derjenigen, welche die reine Zinnsäure und die reine Metazinnsäure für sich geben würden; sie enthalten daher neben Zweifach-Schwefelzinn Zinnsäure und Metazinnsäure und sind durchschnittlich an Schwefel ärmer als die aus Zinnsäure dargestellten (der Schwefelgehalt betrug bei verschiedenen Bestimmungen 8,6 bis 29,16 Th. auf 59 Th. Zinn). Mit Natronlauge behandelt hinterlassen sie einen weissen Rückstand von metazinns. Natron und

Kunsturen. geben auch mit farblosem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium anfänglich einen weissen Niederschlag, der erst beim Erwärmen verschwindet. In Ammoniak, Kalilauge und Salzsäure sind sie in der Wärme ziemlich leicht löslich. — Auf Grund dieser Thatsachen hält Barfoed die Behandlung mit Natronlauge für das geeignetste Mittel sowohl zur qualitativen Nachweisung als zur Scheidung der beiden Zinnsäuren. Zur quantitativen Bestimmung empfiehlt Er in einem aliquoten Theil der sauren Lösung den ganzen Gehalt an Zinn und in einem anderen durch Füllen mit Natronlauge den Gehalt an Metazinnsäure zu ermitteln. In dem hierbei erhaltenen Filtrat und Waschwasser kann zur Controle die α Zinnsäure durch Ansäuren mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden und in bekannter Weise bestimmt werden.

T. M u s c u l u s (1) bespricht in einer vorläufigen Notiz die Existenz zweier zwischen dem Zinnsäurehydrat (SnO_2, HO) und dem Metazinnsäurehydrat ($\text{Sn}_2\text{O}_3, 5 \text{HO}$) intermediären Hydrate, welche aus dem ersteren bei der Aufbewahrung in Wasser entstehen. Das (durch Fällung von Zinnchlorid mit Ammoniak) frisch bereitete Zinnsäurehydrat ist in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure sowie in Aetzkali leicht löslich und wird durch sehr überschüssige Kalilauge als krystallinisches Kalisalz gefällt. Nach mehrstündiger Aufbewahrung unter Wasser hat es die Löslichkeit in Salpetersäure verloren und giebt in kalischer Lösung mit überschüssigem Kali einen amorphen Niederschlag (zweites Hydrat). Nach mehreren Tagen ist es auch in Salzsäure nicht mehr, wohl aber noch in Kalilauge löslich (drittes Hydrat). Von der Metazinnsäure, in welche diese beiden Hydrate nach einiger Zeit übergehen, unterscheiden sie sich dadurch, daß sie bei Gegenwart alkalischer Chlormetalle in concentrirter Salz- und Salpetersäure noch löslich sind.

(1) Compt. rend. LXV, 961; Zeitschr. Chem. 1868, 85; Chem. Centr. 1868, 343; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 401; ausführlicher Ann. ch. phys. [4] XIII, 96.

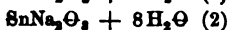
Behandelt man Metazinnsäure mit concentrirter kochender Kalilauge, so bilden sich zuerst die dem dritten und zweiten Hydrat entsprechenden Kalisalze, die sich ihrer Schwerlöslichkeit wegen abscheiden; erst wenn die Lösung sehr concentrirt geworden ist, bilden sich Krystalle von gewöhnlichem zinns. Kali. Das Kalisalz des zweiten Hydrates enthält auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq., das des dritten auf 1 Aeq. Kali 3 Aeq. Zinn; den entsprechenden Säuren sind daher die Formeln

$\text{Sn}_2\text{H}_2\text{O}_6$ für das zweite Hydrat

$\text{Sn}_2\text{H}_3\text{O}_6$ für das dritte Hydrat

beizulegen. Kocht man Metazinnsäurehydrat mit concentrirter Salzsäure und leitet man in die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit Salzsäuregas bis zur Sättigung, so entsteht ein Niederschlag, welcher das Hydrat $\text{Sn}_2\text{H}_3\text{O}_6$ enthält; die rückständige saure Lösung hinterläßt bei dem Verdampfen eine krystallinische, sehr zerfließliche, theilweise in Aether lösliche Masse, nach Musculus ein Gemenge von krystallisirtem gewässertem Zinnchlorid und der Salzsäureverbindung des Hydrats $\text{Sn}_2\text{H}_3\text{O}_6$. Musculus nimmt auf Grund dieser Beobachtungen eine Reihe von Polyzinnsäuren an, welche den Polysiliciumsäuren analog sind.

Von dem zinns. Natron waren bis jetzt die Hydrate



bekannt. A. Scheurer-Kestner (4) hat nun aus einer verdünnten Lösung von zinns. Natron durch Verdunsten bei niedriger Temperatur ein in langen Prismen krystallisirtes Salz von der Formel $\text{SnNa}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Krystalle bilden sich nur in reinen und insbesondere kein überschüssiges Natron enthaltenden Lösungen; sie

(1) L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 4. Aufl., III, 98; Jahresber. f. 1855, 846; f. 1859, 200; f. 1865, 239. — (2) Jahresber. f. 1857, 650. — (3) Jahresber. f. 1865, 240. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 399; Zeitschr. Chem. 1868, 352; Chem. Centr. 1868, 347.

verwittern leicht und zersetzen sich in wässriger Lösung schon gegen 80° unter Abscheidung von Zinnsäurehydrat. Zusatz von Natron hindert dieses Zerfallen.

Zinnchlorür.

G. Th. Gerlach (1) fand sowohl die gut ausgebildeten Krystalle des reinen Zinnchlorürs, als die nadelförmigen, wie sie im Handel vorzukommen pflegen, und die blätterig-schuppigen, welche aus Laugen krystallisiren, die reich sind an Zinnoxid, nach der Formel $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Mit demselben Wassergehalt krystallisirt es auch aus einer wässrigen Lösung gleicher Molecule Zinnchlorür und Zinnchlorid, während das letztere in Lösung bleibt. Das von Scheurer-Kestner beschriebene Salz (2) mit 4 Mol. Wasser liefs sich nach dem vorgeschriebenen Verfahren nicht darstellen (3). — Gerlach hat ferner das spec. Gewicht der wässrigen Lösungen des Zinnchlorürs von verschiedener Concentration bestimmt. In dem folgenden Auszug Seiner Resultate ist unter p der Procentgehalt der Lösung an krystallisirtem Salz, unter d das spec. Gewicht bei 15° gegeben.

p	d	p	d	p	d
0	1,0000	25	1,1855	55	1,5106
5	1,0331	30	1,2300	60	1,5823
10	1,0684	35	1,2779	65	1,6598
15	1,1050	40	1,3298	70	1,7452
20	1,1442	45	1,3850	75	1,8399
		50	1,4451		

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 131; Zeitschr. Chem. 1868, 306; Bull. soc. chim. [2] IX, 248. — (2) Jahresber. f. 1860, 185. — (3) C. Nöllner (Zeitschr. Chem. 1867, 693; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 322; Bull. soc. chim. [2] IX, 210) erhielt durch Vermischen von concentrirter Zinnsalzlösung mit chlornatriumbaltiger Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus Cubooctaëdern und Würfeln bestehend erschien. In Wasser sind diese Kryställchen leicht löslich, schwieriger in concentrirter sehr saurer Zinnlösung und fast nicht in starkem Weingeist. Durch Auspressen und Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit ergaben sie die Zusammensetzung SnCl 1,5; NaCl 97,0; HO 1,5 pC. Sie scheinen daher kein eigentliches Doppelsalz zu sein. Auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen reagieren sie mit Wasser befeuchtet sauer.

Frisch bereitete Lösungen von Zinnchlorid werden durch Zinnchlorür nicht gefärbt; solche die einige Zeit aufbewahrt wurden, erhalten dadurch eine gelbe Farbe, nach Gerlach's Annahme in Folge eines Gehaltes an Zinnoxchlorid, welches in der älteren Lösung neben saurem Zinnchlorid enthalten ist. In einer concentrirten wasserhellen Lösung von Zinnoxchlorid löst sich Zinnchlorür mit dunkelbrauner Farbe (1).

Nach J. C. Bell (2) löst sich 1 Th. Chlorblei bei 16°,5 in 105,2 Th. Wasser (die Lösung enthält 0,9414 pC. Chlorür) (3). Die bei derselben Temperatur gesättigte Lösung in Salzsäure vom spec. Gewicht 1,116 enthält 2,566 pC. Chlorblei und die ebenfalls bei 16°,5 gesättigte Lösung in Wasser, welches mit 1 bis 10 pC. Salzsäure von 1,116 spec. Gewicht versetzt wurde, die folgenden Mengen :

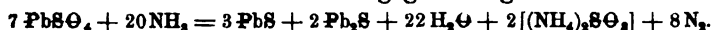
Wasser mit	1	2	8	4	5	pC. Salzsäure
die Lösung enthält	0,3470	0,2015	0,1656	0,1459	0,1310	pC. Chlorblei

Wasser mit	6	7	8	9	10	pC. Salzsäure
die Lösung enthält	0,1078	0,1007	0,0991	0,0968	0,0931	pC. Chlorblei

Blei.
Chlorblei.

Schwefels.
Bleioxyd.

Nach G. F. Rodwell (4) wird schwefels. Bleioxyd durch trockenes Ammoniak in der Glühhitze unter Bildung von Bleisubstulfür (Pb_2S), Bleisulfür, Wasser, schwefels. Ammoniak und Ausscheidung von Stickstoff zersetzt (5). Die Bestimmung der Zersetzungsproducte ergab bei mehreren Versuchen die Zersetzungsleichung :



(1) Darüber, daß diese Färbung auf der Gegenwart von Metasäure beruht, vgl. Jahresber. f. 1859, 199. — (2) Chem. News XVI, 69. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 138. — Bell macht noch darauf aufmerksam, daß Chlorblei nur aus schwacher Salzsäure in Nadeln, aus Wasser aber in keilförmigen und aus starker Salzsäure in rhombischen Kryställchen anschießt (die Krystallform des aus Salzsäure krystallisirten Chlorblei's wurde schon längst von Schabus bestimmt, vgl. Jahresber. f. 1850, 322). — (4) Chem. News XV, 137; Zeitschr. Chem. 1867, 350; J. pr. Chem. CIII, 507. — (5) Vgl. über die Reduction des schwefels. Blei's durch Wasserstoff L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 129 und Jahresber. f. 1863, 242.

Thallium.

A. E. Nordenskiöld (1) hat in einem neuen, aus der verlassenen Kupfergrube zu Skrikerum in Småland (Schweden) stammenden Mineral, welches Er als *Crookesit* bezeichnet, einen 16,2 bis 18,5 pC. betragenden Gehalt an Thallium, verbunden mit Selen, Kupfer und Silber, aufgefunden. Vgl. den mineralogischen Theil dieses Berichtes.

Zur Gewinnung des Thalliums aus dem bei der Schwefelsäurefabrikation sich ergebenden Röststaube arsenhaltiger Schwefelkiese fand Wöhler (2) das folgende Verfahren zweckmässig (3). Man kocht den Staub wiederholt mit Wasser, das mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist (4), aus, fällt aus dem (zur Vermeidung der gleichzeitigen Abscheidung von arseniger Säure) vorher nicht concentrirten, filtrirten Auszug durch Salzsäure das Thalliumchlorür und verwandelt dieses nach dem Waschen mit Wasser durch Verdampfen mit Schwefelsäure in neutrales schwefels. Salz, aus dessen Lösung man das Thallium, um die Verunreinigung mit anderen Metallen zu verhüten, durch den electrischen Strom abscheidet. Man hängt zu diesem Zweck in die Lösung ein unten mit Blase verbundenes weites Glasrohr, das bis zur Höhe der Thalliumlösung mit angesäuertem Wasser gefüllt ist und befestigt in demselben eine Zinkplatte, die man an ihrem oberen Ende fest mit einem in die Thalliumlösung eingesenkten Platin- oder Kupferdraht verbindet (5). Das nach einigen Tagen ganz vollständig am Draht abgeschiedene Thallium wird bei möglichstem

(1) Aus Ofvers. of kongl. Vetensk. acad. forhandl. 1866, Nr. 10 in Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 127; J. pr. Chem. CII, 456; Zeitschr. Chem. 1867, 540; Dingl. pol. J. CLXXXV, 404; Bull. soc. chim. [2] VII, 409; Chem. News XVI, 29. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 268; Bull. soc. chim. [2] IX, 462; Phil. Mag. [4] XXXIV, 222. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 178 ff. — (4) Aus dem mit reinem Wasser bereiteten Auszug scheidet sich beim Erkalten zuweilen rothes Jodthallium ab, dessen Jodgehalt von dem bei der Fabrikation angewandten Chilisalpeter stammt. — (5) Silber, Blei und Zinn können in derselben Weise, am besten unter Anwendung einer Thonzelle, schön krystallisirt erhalten werden.

Luftabschluss abgewaschen, zwischen Papier gepreßt, getrocknet und mit Cyankalium zu einem Regulus geschmolzen. Vgl. unten.

Nach J. Regnault (1) erfolgt die Bildung des Thalliumamalgams (wie die des Kalium-, Natrium- und Cadmiumamalgams) (2) leicht und unter Wärmeentwicklung und das Thalliumamalgam verhält sich daher auch, in Uebereinstimmung mit der von Regnault aufgestellten Regel (3), electronegativer gegen das reine Metall (4).

Thallium-
amalgam.

Carstanjen (5) hat das Thallium in einem Röstflugsstaube, welcher von Kiesen (6) aus dem Siegener Lande (von dem Kieslager bei Meggen) stammte, in bedeutender, bis 3,5 pC. betragender Menge aufgefunden und daraus in größeren Quantitäten im Wesentlichen nach dem auch von Wöhler befolgten Verfahren (S. 274) dargestellt. Er findet es zweckmäßig, das metallische, durch Zink gefällte Thallium zuerst unter Wasser zur Masse zu kneten, dann

Thalliumver-
bindungen.

(1) Compt. rend. LXIV, 611; Instit. 1867, 109; J. pharm. [4] V, 251; J. pr. Chem. CI, 255; Zeitschr. Chem. 1867, 349; Bull. soc. chim. [2] VIII, 169. — (2) Jahresber. f. 1861, 313. — (3) Ebendasselbst. — (4) Otto hat (J. pr. Chem. CII, 185; Bull. soc. chim. [2] IX, 212) Seine Ansichten über die Stellung des Thalliums in der Reihe der Metalle dargelegt. Er betrachtet dasselbe wegen seines schwach electropositiven Characters, der Eigenschaften seines Chlorürs, Jodürs u. a., sowie wegen seines Verhaltens zu Schwefelwasserstoff als dem Blei zunächststehend und sieht insbesondere in der Ersetzbarkeit des Kaliums im Glase (Jahresber. f. 1866, 865) durch Thallium so wenig einen Beweis für die alkalische Natur des letzteren, als die Ersetzbarkeit des Bleis im Glase durch Baryum, Strontium oder Calcium und andere Analogieen diese Metalle zu den Schwermetallen neben das Blei zu stellen berechtigen. — (5) J. pr. Chem. CII, 65, 129; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 69. — (6) Dieser Kies ist mit schwarzen mattglänzenden Pünktchen durchsetzt, welche nach Carstanjen's Vermuthung aus Schwefelthallium bestehen. — Das Hangende der Kieslager von Meggen wird durch thonige und schwerspähige Schichten gebildet, von welchen die letzteren ebenfalls thalliumhaltig sind. Carstanjen glaubt daher, daß der Thalliumgehalt der Kiese aus diesem Schwerspath stamme. Schwefels. Thalliumoxydul geht im Wasserstoffstrom geglüht theilweise in Schwefelthallium über. Vgl. S. 280.

Thalliumver-
bindungen.

durch kräftige Hammerschläge auf dem Ambos zu dichten Würfeln zu vereinigen und diese wohl abgetrocknet im Porcellantiegel ohne Zusatz irgend eines Flusses einzuschmelzen und in Stangen zu gießen. Die geringe Menge des bei dem Schmelzen sich bildenden Thalliumoxyduls entfernt die etwaigen metallischen Verunreinigungen vollkommen. — Im Besitz dieses Materials hat Carstanjen eine Revision der Thalliumverbindungen begonnen und die erhaltenen Resultate in einer ersten Abhandlung dargelegt, welcher wir nur die folgenden, von früheren Beobachtern (1) nicht angegebenen Thatfachen entnehmen.

Schwefelthallium. Thallium verbindet sich mit Schwefel nicht nur zu Einfach- und Dreifach-Schwefelthallium, sondern auch zu intermediären, durch leichte Krystallisirbarkeit ausgezeichneten Sulfiden. *Einfach-Schwefelthallium* wird (außer der Fällung neutraler Thalliumoxydulsalze durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium) auch durch Zusammenschmelzen von 204 Th. Thallium mit 16 Th. Schwefel (wozu Gebläsefeuer erforderlich ist) als schwarze glänzende spröde Masse von krystallinischer Structur, aber ohne deutlich ausgebildete Krystalle erhalten; *Dreifach-Schwefelthallium*, Tl_2S_3 , nur durch Zusammenschmelzen von Thallium mit mehr als 3 Aeq. Schwefel und Verdampfen des überschüssigen Schwefels bei Luftabschlus. Das letztere ist schwarz, leicht schmelzbar, bei Sommertemperatur weich, zu Fäden ziehbar, unter 120° spröde mit glasigem Bruch; es wird von verdünnter Schwefelsäure nur in der Wärme angegriffen und ohne Abscheidung von Schwefel gelöst; auch an Schwefelkohlenstoff giebt es keinen Schwefel ab. Mit Einfach-Schwefelthallium zusammen geschmolzen liefert es ein in grauschwarzen Prismen krystallisirendes intermediäres Schwefelmetall. Solche krystallisirbare intermediäre Sulfide von wechselnder Zusammensetzung werden auch durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 176 ff.; f. 1863, 248 ff.; f. 1864, 247 ff.; f. 1865, 248 ff.; f. 1866, 238.

Fällung des sogenannten Thalliumsесquichlorides mit Schwefelammonium, oder durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Thallium mit Mengen von Schwefel, die zwischen 1 und 3 Aeq. betragen, erhalten. Carstanjen fand für zwei solcher Sulfide die Zusammensetzung $\text{TlS} + \text{TlS}_3$; $5 \text{TlS} + 3 \text{TlS}_3$. An Schwefelkohlenstoff geben sie keinen Schwefel ab, wohl aber (eben so wie das Trisulfid) beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre. Alle Schwefelverbindungen des Thalliums werden beim Glühen im Wasserstoffstrom zersetzt (1). — Gleiche Aequivalente Thallium und Selen verbinden sich in der Wärme leicht, ohne Feuererscheinung. Das so erhaltene *Selenthallium*, TlSe , ist schwarz, leicht schmelzbar, im erstarrten Zustande schlackig-blasig, hart und spröde und wird an der Luft mißfarbig. Es wird von Wasser nicht und von verdünnter Schwefelsäure nur in der Wärme angegriffen und unter Entwicklung von Selenwasserstoff langsam gelöst. Wendet man auf 1 Aeq. Thallium mehr als 1 und weniger als 3 Aeq. Selen an, so krystallisirt das Product beim Erkalten in strahlig gruppirten Säulen, welche an der Luft haltbar sind, und auf welche verdünnte Schwefelsäure nicht und concentrirte nur in der Wärme unter Abscheidung von Selen und Bildung von schwefliger Säure einwirkt. Eine bestimmte Verbindung von der Formel TlSe_3 scheint sich auf trockenem Wege nicht erhalten zu lassen. Mit Phosphor kann Thallium durch Zusammenschmelzen (entgegen der Angabe von Lamy) nicht verbunden werden und auch durch Glühen des phosphors. Thalliums mit Kohle oder mit Wasserstoff entsteht kein Phosphorthallium. Mit Arsen und Antimon legirt sich dagegen das Thallium leicht. Die Legirung aus gleichen Aeq. Thallium und Arsen ist schwarzgrau, krystallinisch, aber so weich, daß sie sich mit dem Messer schneiden läßt. Die silberweißen Schnittflächen laufen an

(1) Ein orangefarbenes Sulfid, wie es von Böttger beobachtet wurde, konnte Carstanjen nicht erhalten.

Thalliumver-
bindungen.

der Luft gelb und blau an. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt die Legirung reichlich Arsenwasserstoff, unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Die Legirung aus gleichen Aeq. Thallium und Antimon ist sehr hart, spröde, krystallinisch, von grauem Bruch; mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sie Antimonwasserstoff. Die Legirungen aus gleichen Aeq. Thallium und Kalium oder Natrium sind weiß und krystallinisch, zerfließen an der Luft und zersetzen das Wasser mit Heftigkeit. Die Natriumlegirung lässt sich unter Steinöl aufbewahren, die des Kaliums wird dadurch verändert und färbt dasselbe braun. Thalliumamalgam, aus gleichen Aeq. Thallium und Quecksilber bereitet, ist weich, von Butterconsistenz und an der Luft unveränderlich. Die übrigen Thalliumlegirungen laufen an der Luft (mit Ausnahme der des Zinns) an, durch verdünnte Schwefelsäure werden sie mehr oder weniger, unter Entwicklung von Wasserstoff angegriffen. Carstanjen's wesentliche Angaben über dieselben sind im Folgenden zusammengestellt :

Legirung von	Mengenverhältniss der Bestandtheile	Erstarrungs- punkt	Farbe, Härte :
Thallium und Zink	Gleiche Aequiv.	über 360°	Weich wie Thallium. Gegossene Stangen knirschen beim Biegen.
Thallium und Cadmium	Gleiche Aequiv.	184°	Silberweiß, feinkörnig krystallinisch, härter als die Zinklegirung.
Thallium und Wismuth	Gleiche Aequiv.	170°	Röthlich - grau, krystallinisch, aber weich.
Thallium, Cadmium, Wismuth	6 Th. Tl; 6 Th. Bi; 1 Th. Cd	134°	Hart, spröde; frischer Bruch hellgrau, feinkörnig krystallinisch.
Thallium und Blei	Gleiche Aequiv.	über 250°	Weich, nicht krystallinisch, von Bleifarbe.
Thallium, Blei, Wismuth	1 Th. Tl; 6 Th. Bi; 6 Th. Pb	130°	Etwas krystallinisch, hart, glänzend.
Thallium, Zinn	Gleiche Aequiv.	—	Schwer schmelzbar, weiß, wenig ductil, nicht anlaufend.
Thallium, Zinn, Wismuth	1 Th. Tl; 2 Th. Bi; 1 Th. Sn	115°	Hart, feinkörnig, hellgrau bis weiß.

Legirung von	Mengenverhältniß der Bestandtheile	Erstarrungspunkt	Farbe, Härte :
Thallium und Kupfer	Gleiche Aequiv.	Nur bei Weißglühhitze unter Borax zusammenzuschmelzen	Messinggelb, mit dem Messer schneidbar, auf den Schnittflächen anlaufend.
Thallium und Aluminium	Gleiche Aequiv.	Ebenso	Zäh, aber weicher als Thallium. Oxydirt sich an der Luft erhitzt ohne Verbrennung.
Thallium und Magnesium	Gleiche Theile	—	Leicht veränderlich. Verbrennt an der Luft erhitzt mit Magnesiumflamme.

Thalliumoxydulsalze. *Kohlens. Thalliumoxydul* läßt sich leicht vollkommen rein in größeren Mengen durch Kochen der Lösung des schwefels. Salzes mit kohlens. Baryt und Verdampfen der filtrirten Lösung darstellen (der schwefels. Baryt ist zur Entziehung des fest anhaftenden Thalliumsalzes wiederholt auszukochen) (1). Die Krystalle sind in Folge eines Gehaltes an organischer Substanz gelblich gefärbt, werden aber durch Fällung der Lösung mit Alkohol oder durch Behandeln derselben mit Thierkohle farblos erhalten. In einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt geht das Salz in wasserfreies Thalliumoxydul, im offenen Tiegel dagegen in ein Gemenge von Oxydul und Trioxyd über. *Doppelt-kohlens. Thalliumoxydul* wird aus der mit Kohlensäure übersättigten Lösung des einfachs. Salzes durch Alkohol in zarten, in Wasser leicht löslichen Krystallnadeln gefällt, für deren Zusammensetzung Carstanjen die Formel $\text{Tl}_2\text{O}, 2\text{CO}_2$ giebt. *Schwefels. Thalliumoxydul* läßt sich im bedeckten Tiegel bei der Verdampfungstemperatur des Chlornatriums unverändert geschmolzen erhalten; in offenen Gefäßen oder über dem Gebläse erhitzt wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Tri-

Thalliumverbindungen.

(1) Dasselbe Verfahren zur Darstellung von kohlens. Thalliumoxydul wurde etwas früher schon von G. Streit (J. pr. Chem. C, 191; Zeitschr. Chem. 1867, 384; Chem. Centr. 1867, 628) angegeben.

Thalliumver-
bindungen.

oxyd zersetzt (vgl. S. 152). Im Wasserstoffstrom geglüht schmilzt es, schwärzt sich, entwickelt Schwefel und hinterläßt schliesslich ein Gemenge von metallischem Thallium, Schwefelthallium und schwefels. Thalliumoxydul. *Saures schwefels. Thalliumoxydul* wird aus der Lösung des Thalliums in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure durch Wasser als amorphes Pulver gefällt, dessen wässerige Lösung zuerst Krystalle von neutralem Salz, zuletzt aber kurze dicke Säulen des sauren Salzes liefert. Es zerfällt bei starkem Erhitzen. *Salpeters. Thalliumoxydul* entsteht bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf das Metall unter Wasserstoffentwicklung, mit etwas stärkerer unter gleichzeitiger Bildung von salpeters. Ammoniak, und krystallisirt in ziemlich grossen, meist milchweissen Säulen, die in starker Glühhitze unter Entwicklung einer flüchtigen Thalliumverbindung zersetzt werden und salpetrigs. Thalliumoxydul nebst Thalliumtrioxyd hinterlassen. *Phosphors. Thalliumoxydul*, 3TiO , PO_5 , scheidet sich selbst aus sehr verdünnten neutralen Thalliumoxydullösungen auf Zusatz von phosphors. Natron und einem Tropfen Ammoniak, besonders beim Schütteln krystallinisch ab, aber nur bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen, in welchen es leichtlöslich ist. Uebermangans. Kali giebt in neutralen Thalliumoxydulsalzen einen rothbraunen Niederschlag, der aus Thalliumtrioxyd und übermangans. Thalliumoxydul zu bestehen scheint. Bezüglich der chroms. Salze des Thalliumoxyduls, sowie des Thalliumjodürs und -bromürs enthalten Carstanjen's Angaben nichts Neues. Thalliumchlorür löst sich leicht in einer heissen Lösung von Quecksilberchlorid, aus welcher Lösung beim Erkalten lange seideglänzende Nadeln eines leichtflüchtigen Doppelsalzes (1) anschießen. Auch mit Chlor-

(1) Eine Analyse dieses Doppelsalzes ergab :

	Tl	49,71	=	2,436	Aeq.
	Hg	24,89	=	2,439	"
durch Differenz	Cl	25,90	=	7,29	"
		100,00			

welches Verhältniß Carstanjen durch die Formel TiCl , HgCl_2 ($\text{Hg} = 100$) ausdrückt. Das Quecksilber wurde als Metall bestimmt.

zink und Roseokobaltchlorid bildet es krystallisirbare (noch nicht untersuchte) Doppelsalze. *Thalliumplatincyänür*, TlCy , PtCy , wird durch Sättigen von Platincyänwasserstoff mit kohleus. Thalliumoxydul und freiwillige Verdunstung zuletzt (nach Abscheidung anderer, thalliumfreier Niederschläge) in blutrothen Nadeln mit metallischem grünem Flächenschimmer erhalten. *Schwefelcyanthalliumkalium* krystallisirt aus der Lösung des Schwefelcyanthalliums in überschüssigem Schwefelcyankalium in großen glänzenden Prismen.

Essigs. Thalliumoxydul erhielt Carstanjen durch Verdampfen der Lösung bis zur beginnenden Zersetzung des Salzes (wobei sich sehr übelriechende flüchtige Verbindungen entwickeln) und Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus absolutem Alkohol in weissen weichen perlmutterglänzenden Blättchen, welchen Er die Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{TlO}_4 + \text{HO}$ beilegt. Die Lösung des Salzes reagirt alkalisch und wirkt sehr ätzend. *Neutrales oxals. Thalliumoxydul*, $\text{C}_4\text{Tl}_2\text{O}_8 + 8\text{HO}$, bildet kurze säulenförmige Krystalle. Das *vierfachs. Salz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{TlO}_{16} + 4\text{HO}$ krystallisirt aus einer mit sehr überschüssiger Oxalsäure versetzten Lösung in großen glänzenden Blättern; es ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme viel leichter löslich. *Neutrales weins. Thalliumoxydul* krystallisirt aus der zur Syrupconsistenz verdampften Lösung in großen wasserhellen, scheinbar quadratischen Krystallen, die an der Luft weder verwittern noch zerfließen, in Wasser aber mit alkalischer Reaction sehr leicht löslich sind (1).

Eine Verbindung von Thalliumchlortür und Eisenchlorid, $3\text{TlCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3$, bildet sich nach Wöhler (2), wenn man frisch gefälltes Thalliumchlortür in eine mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure vermischte concentrirte Lösung von Eisenchlorid eingiesst, oder wenn

(1) Vgl. Kuhlmann's abweichende Angaben Jahresber. f. 1862, 188. Carstanjen hält das Salz für dimorph. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 260; J. pr. Chem. CIV, 127; Zeitschr. Chem. 1868, 124; Bull. soc. chim. [2] IX, 468.

Thalliumver-
bindungen.

Thalliumchlorür im Eisenchloriddampf zum Schmelzen erhitzt wird. Die lebhaft zinnoberrothe Verbindung ist in concentrirter heißer Salzsäure löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in durchscheinenden kleinen luftbeständigen Prismen. Sie wird durch Wasser sogleich in Thalliumchlorür und Eisenchlorid zerlegt und ist daher nur durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure, längeres Liegenlassen über Kalkhydrat und schließliches Erwärmen im trockenen Kohlensäurestrom trocken zu erhalten. Aus der Auslaugeflüssigkeit des Röstflugstaubes thalliumhaltiger Eisenkiese wird durch Zusatz von viel rauchender Salzsäure dieselbe Verbindung als schwerer rother Niederschlag gefällt.

Vertheilt man, nach einer vorläufigen weiteren Mittheilung von Carstanjen (1), Thalliumtrioxyd (aus Sesquichlorid durch Ammoniak gefällt) in starker Kalilauge und leitet einen raschen Chlorstrom durch die Mischung, so färbt sich dieselbe intensiv violettroth, in Folge der Bildung von thalliumsaurem Kali. Die Lösung dieser neuen Verbindung kann unzersetzt eingedampft, verdünnt und durch Papier filtrirt werden; sie wird aber durch Säuren unter starker Sauerstoffentwicklung zu Thalliumoxydulsalz, durch Salzsäure unter Entwicklung von Chlor und Fällung von Thalliumchlorür reducirt.

Eisen.
Phosphor-
eisen.

C. Freese (2) hat die Phosphorverbindungen des Eisens (3) einer Revision unterworfen. Er findet, daß von den bis jetzt beschriebenen Phosphiden nur die von der Formel Fe_3P_4 , FeP und Fe_2P als eigenthümliche, die angeblichen Verbindungen Fe_4P_3 , Fe_3P und Fe_5P aber als Gemenge von freiem Eisen mit Phosphoreisen zu betrachten sind. Die Phosphide des Eisens sind nicht magnetisch

(1) J. pr. Chem. CL, 55; Sill. Am. J. [2] XLIV, 269. — (2) Pogg. Ann. CXXXII, 225; Zeitschr. Chem. 1868, 110. — (3) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 209, 210; Jahresber. f. 1849, 246; f. 1856, 284; f. 1860, 76.

und, sofern sie beim heftigsten Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäure ihren pulverförmigen Zustand bewahren, nicht schmelzbar oder mindestens sehr strengflüssig; ein geringer Gehalt an Kohleneisen macht sie aber leichter schmelzbar als Roheisen. Sie werden von kalter Salzsäure nicht angegriffen und geben an dieselbe kein Eisen ab. Durch Königswasser und Salpetersäure werden sie in der Hitze unter vollständiger Oxydation ihrer Bestandtheile gelöst, eben so durch heisse concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Phosphorsäure und Eisenoxydul, nur sehr langsam von siedender verdünnter Salzsäure in der Weise, daß nebst dem Eisen $\frac{3}{8}$ ihres Phosphorgehaltes als Phosphorsäure in Lösung gehen, $\frac{5}{8}$ aber als Phosphorwasserstoff entweichen, nach der Gleichung $16P + 15H_2O = 10PH_3 + 3P_2O_5$; der unangegriffene Theil hat noch die ursprüngliche Zusammensetzung. Auch durch verdünnte Schwefelsäure werden sie in der Siedehitze langsam unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff gelöst.

Phosphoreisen, Fe_3P_4 , welches Rose durch Erhitzen von Schwefelkies in Phosphorwasserstoff dargestellt hatte, läßt sich auch erhalten 1) durch Erhitzen von metallischem Eisen (welches in der zum Versuch dienenden Verbrennungsröhre aus Eisenoxyd durch Wasserstoff zu reduciren ist) in Phosphorwasserstoff (1) (bei Anwendung von 3 bis 4 Grm. Eisen ist dazu eine etwa 5 stündige Behandlung nothwendig); 2) durch Erhitzen von wasserfreiem Eisenchlorür in Phosphorwasserstoff. Man wendet hierzu zweckmäßig eine etwa $1\frac{1}{2}$ Fuß lange Verbrennungsröhre an, die in der Mitte und an beiden Enden ausgezogen ist, reducirt zuerst das in der einen Röhrenabtheilung enthaltene

Phosphor-
eisen.

(1) Der nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoff wurde bei Freese's Versuchen durch Kochen von amorphem Phosphor mit concentrirter Kalilauge entwickelt, durch Chlorcalciumlösung geleitet und durch Chlorcalcium getrocknet.

Phosphor-
eisen.

Eisenoxyd durch Wasserstoff, verwandelt das Eisen sodann durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Chlorür, mit der Vorsicht nur gelinde zu erhitzen und das Schmelzen des Chlortürs zu vermeiden (die Röhre springt sonst bei der Abkühlung) und leitet zuletzt Phosphorwasserstoff unter abermaligem Erwärmen über, bis die weißse Farbe des Eisenchlorürs in eine gleichförmig dunkelbläuliche übergegangen ist; der aus dem überschüssigen Phosphorwasserstoff abgeschiedene Phosphor sammelt sich in dem leeren vorderen Röhrentheil. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $3 \text{FeCl}_2 + 4 \text{PH}_3 = \text{Fe}_3\text{P}_4 + 6 \text{HCl} + 3 \text{H}_2$.

3) Bei dem Erhitzen von Magnetkies in Phosphorwasserstoffgas, nach der Gleichung $3 \text{Fe}_3\text{S}_4 + 32 \text{PH}_3 = 8 \text{Fe}_3\text{P}_4 + 27 \text{H}_2\text{S} + 21 \text{H}_2$ (zur Zersetzung von 5 Grm. Magnetkies war 10 stündige Behandlung mit Phosphorwasserstoff nothwendig). Gemengt mit phosphors. Eisenoxyd entsteht dieselbe Verbindung endlich, wenn Eisenoxyd in Phosphorwasserstoff bis zum Aufhören der Wasserbildung erhitzt wird. Das reine Phosphid bildet ein dunkel bläulichgraues Pulver vom spec. Gew. 5,04. Es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, verbrennt aber erhitzt unter Verlust des vierten Theils seines Phosphorgehaltes zu phosphors. Eisenoxyduloxyd ($\text{Fe}_4\text{P}_4\text{O}_{15}$). Im Wasserstoffstrom geglüht verliert es einen Theil seines Phosphorgehaltes, indem es wahrscheinlich in das Phosphid FeP übergeht; ähnlich verhält es sich beim Glühen in einem Strom von Kohlenoxydgas (Producte von bestimmter Zusammensetzung wurden in beiden Fällen nicht erhalten); dagegen wird es beim Erhitzen in Kohlensäure nicht verändert.

Das *Phosphid* FeP bildet sich 1) beim Erhitzen von Einfach-Schwefeleisen (1) in einem Strom von Phosphorwasserstoff sehr langsam, nach der Gleichung $2 \text{FeS} +$

(1) Das von Freese angewandte Schwefeleisen war durch Glühen von gepulvertem Magnetkies in Wasserstoff, bis die Substanz sich in Salzsäure ohne Abscheidung von Schwefel löste, bereitet.

$2 \text{PH}_3 = 2 \text{FeP} + 2 \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$; 2) beim Ueberleiten von Phosphordampf über glühendes Eisen mittelst eines Wasserstoffstroms. Freese wandte zu dieser Darstellung eine 2 Fuß lange Verbrennungsröhre an, die an zwei Stellen verengert war. In die mittlere Röhrenabtheilung wurde Eisenoxyd, in eine der äußeren trockener amorpher Phosphor gebracht, das Eisenoxyd zunächst durch Wasserstoff reducirt und nun der Phosphor wiederholt in Dampfform über das glühende Eisen getrieben (der überschüssige Phosphor sammelte sich im dritten Röhrenabschnitt); 3) bei der Zersetzung des wasserfreien Eisenchlorides durch Phosphorwasserstoff in der Glühhitze, nach der Gleichung $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{PH}_3 = 2 \text{FeP} + 6 \text{HCl}$. Das nach diesem Verfahren dargestellte Präparat erscheint als schwarze blättrig-krySTALLINISCHE Masse; nach den beiden ersten Methoden erhält man es als bläulichgraues Pulver vom spec. Gew. 5,21, dem vorübergehenden Phosphid sehr ähnlich, aber von hellerer Farbe. Es verbrennt an der Luft erhitzt ohne Entwicklung von Phosphor ebenfalls lebhaft und zu demselben Product, wird durch Glühen im Wasserstoffstrom nicht verändert, verliert aber in Kohlenoxyd geglüht einen Theil seines Phosphorgehaltes (bei 3 stündigem Glühen 4,31 pC.). *Phosphid* Fe_2P . Diese im unreinen Zustand schon öfter und nach verschiedenen Methoden dargestellte und mit abweichenden Eigenschaften beschriebene Verbindung erhielt Freese, indem Er eine Mischung von $3\frac{1}{2}$ Th. wasserfreien phosphors. Eisenoxydes mit 1 Th. Kienrufs unter einer Decke von Kochsalz im hessischen Tiegel einer vierstündigen Weißglühhitze aussetzte und den Tiegelinhalt mit verdünnter Salzsäure auszog. Es bleibt als hellgraues krystallinisches nicht magnetisches Pulver vom spec. Gew. 5,74 und mit ähnlichen Eigenschaften wie die vorhergehenden Phosphide zurück. Beim Glühen in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure verändert es sich nicht und bewahrt seine Pulverform; bei Luftzutritt geglüht verbrennt es lebhaft und schmilzt zu einer bläulichen Masse von phos-

Phosphor-
eisen.

phors. Eisenoxyd. Wesentliche Bedingungen für die Reindarstellung dieses Präparates sind: Ueberschuß des Eisen(-oxydul- oder -oxyd)salzes zur Vermeidung der Bildung von Kohleneisen und Abschluß der äußeren Luft, welche das gebildete Phosphoreisen wieder oxydirt. Die von Berzelius beobachtete Leichtschmelzbarkeit Seines Präparates schreibt Freese einem Gehalt an Kohleneisen zu. Da das Phosphid Fe_3P in der Glühhitze durch Kohlenoxyd nicht verändert wird, während die Verbindungen Fe_3P_4 und FeP Phosphor abgeben, so ist es wahrscheinlich, daß dieselben bei genügender Dauer des Erhitzens in das erstere übergehen. Auch vermuthet Freese, daß nur diese Verbindung im Roheisen enthalten ist. — Die Darstellung eines Phosphoreisens von der Formel Fe_4P_3 nach dem von Struve (1) angegebenen Verfahren gelang Freese nicht; selbst bei dem heftigsten Glühen im Wasserstoffstrom ging phosphors. Eisenoxyd nur in Oxydulsalz über. Auch das Phosphid Fe_3P , welches nach Hvoslef (2) durch Glühen der Verbindung FeP unter einer Decke von Borax entsteht, konnte Freese nicht erhalten. Das Phosphoreisen verbrennt theilweise während des Einschmelzens und die nach längerem Erhitzen (wobei allerdings Phosphor entweicht und in Flämmchen aus der Boraxdecke hervorbricht) zurückbleibende Masse hinterläßt mit kalter verdünnter Salzsäure ausgelaugt ein schwärzliches Pulver, welches aus Phosphor und Eisen in wechselndem Verhältniß besteht und mit heißer concentrirter Salzsäure fast nur Wasserstoff entwickelt; es scheint demnach ein Gemenge von Phosphoreisen und Eisen zu sein.

Eisenchlorid.

R. Fresenius (3) hat durch einige Versuche festge-

(1) Jahresber. f. 1860, 76. — (2) Jahresber. f. 1856, 285. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 92; Zeitschr. Chem. 1867, 605. — G. C. Wittstein machte (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 211) Mittheilung über die ärztliche Anwendung des löslichen basischen Eisenchlorides (als sogenanntes Eisenoxysaccharat).

stellt, daß Eisenchlorid sich aus der mit Salzsäure versetzten Lösung weder bei dem Abdampfen im Wasserbade, noch bei wallendem Kochen verflüchtigt, und eben so wenig, wenn die saure, alkalische Chlormetalle enthaltende Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand längere Zeit im Wasserbade erhitzt wird.

Nach F. Muck (1) zeigen die Hydrate des Eisenoxydes, welche aus dem Oxydulhydrat oder kohlen. Oxydul durch Aussetzen an die Luft erhalten werden, in ihrem Verhalten (nicht aber im Wassergehalt) auffallende Abweichungen von den aus Eisenoxydsalzen gefällten. Die letzteren sind frisch gefällt voluminös und schleimig, trocknen unter bedeutender Volumverminderung zu spröden, auf dem Bruch glänzenden Stücken ein und verwandeln sich beim Glühen unter Verglimmen in schwarzes glasglänzendes hartes Oxyd. Die aus dem Oxydul erhaltenen Oxydhydrate sind pulverig, trocknen ohne erhebliche Volumabnahme zu zerreiblichen Stücken ohne glänzenden Bruch, verglimmen nicht beim Glühen und hinterlassen ein braunrothes glanzloses erdiges Oxyd. Fällt man schwefels. Eisenoxydul durch kohlen. Natron unter Zusatz von unterchlorigs. Natron (1 Aeq. NaO, ClO; 4 Aeq. NaO, CO₂; 4 Aeq. FeO, SO₃) in der Siedehitze, so ist der bei 100° getrocknete Niederschlag nach der Formel Fe₂O₃, HO zusammengesetzt. Geschieht die Fällung in der Kälte (in welchem Falle die vollständige Umwandlung in Oxyd mehrere Stunden erfordert), so entspricht der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Niederschlages der Formel Fe₂O₃, 2 HO. Bei intermediären Temperaturen liegt der Wassergehalt zwischen diesen beiden Grenzen. Die in der Siedehitze gefällten Niederschläge zeigen beim Glühen eigenthümliche Farbenänderungen; in der Rothglühhitze hinterlassen sie braunes Oxyd, das sich in höherer Temperatur

Eisenoxyd-
hydrate.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 41.

hellziegelroth, in der Weifsglühhitze hell ockergelb und allmählig violettroth färbt. Trotz ihrer weichen und zerreiblichen Beschaffenheit weichen diese Oxyde in ihrem spec. Gew. (5,19 bis 5,21) nicht von Eisenglanz ab. Aus Oxydsalzen läßt sich ein solches Oxyd auf nassem Weg nicht erhalten, wohl aber indem man basisch-schwefels. Eisenoxyd (aus Lösungen des schwefels. Oxyduls bei Luftzutritt gefällt) in schmelzendes Kalihydrat einträgt und die Schmelze auslaugt. Ein so dargestelltes Präparat hatte, bei 100° getrocknet, annähernd die Formel $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{HO}$ und ging beim Glühen ohne Verglimmung in hellziegelrothes, zuletzt gelbes Oxyd über. Durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat verringert sich der Wassergehalt des Niederschlags und dieser färbt sich in der Glühhitze violett.

Arsen.
Eisenoxyd.

G. Lunge (1) hat die Beobachtung gemacht, daß eine concentrirte, möglichst wenig freie Säure enthaltende Lösung von arsen. Eisenoxyd (erhalten durch Auflösen von Arsenkies in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne, Wiederaufnahme des Rückstandes in wenig Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure) sowohl bei dem Erhitzen als bei der Verdünnung mit einer bestimmten Menge von Wasser oder bei Zusatz von concentrirter Essigsäure arsen. Eisenoxyd abscheidet, welches nur auf Zusatz von starken Mineralsäuren wieder in Lösung geht. Lunge betrachtet es hiernach als eine Eigenthümlichkeit der Lösung des arsen. Eisenoxys in Arsensäure (welche bei Anwendung der geringsten Menge von Salpetersäure allein frei in der Flüssigkeit enthalten sei), nur bei großer Concentration und in der Kälte beständig zu sein.

Eisens. Kali.

Um für Vorlesungszwecke rasch eine Lösung von eisens. Kali darzustellen, modificirt G. Merz (2) das Verfahren von Fremy (3) in der Weise, daß Er der Lösung

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 185. — (2) J. pr. Chem. Cl, 268; Bull. soc. chim. [2] VIII, 319. — (3) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 252.

von 5 Th. Aetzkali in 8 Th. Wasser $\frac{1}{6}$ ihres Volums einer Eisenchloridlösung von etwa 16° Baumé unter heftigem Umschütteln zusetzt und einen raschen Chlorstrom einleitet. Erwärmung über 50° ist durch Abkühlung zu hindern.

C. Winkler (1) hat die Atomgewichte des Kobalts und Nickels auf die Weise bestimmt, daß Er bekannte Mengen der reinen Metalle auf überschüssige neutrale Goldlösung einwirken ließ und das Gewicht des nach der Gleichung $3\text{Co} + \text{AuCl}_3 = 3\text{CoCl} + \text{Au}$ abgeschiedenen Goldes ermittelte. Das erforderliche reine Nickel wurde durch Auflösen von käuflichem kohlen. Salz in Salzsäure, Abscheidung des Kobalts und Eisens durch wiederholtes Erhitzen mit unterchlorigs. Natron, des Arsens und Kupfers durch Schwefelwasserstoff, Fällen der vorher von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung mit kohlen. Natron, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Salzsäure, Verdampfen, Sublimiren des trockenen Nickelchlorürs im Chlorstrom und schließliche Reduction mit vollkommen reinem Wasserstoff dargestellt; das Kobalt durch Reduction von öfter umkrystallisirtem Purpureokobaltchlorid mittelst Wasserstoff (2). Als Goldsalz wählte Winkler, da die freie Säure der gewöhnlichen Goldchloridlösung durch ihre Einwirkung auf die Metalle einen Fehler veranlaßt, neutrales krystallisirtes Natriumgoldchlorid an. Gewogene Mengen der Metalle wurden mit überschüssiger concentrirter kalter Lösung dieses Salzes übergossen, nach mehrstündiger Einwirkung, während welcher der sich rasch und ohne alle Gasentwicklung abscheidende Goldschwamm durch Zerdrücken mit dem Glasstabe und Umrühren in möglichst vielfältige Berührung mit der Flüssigkeit gebracht wurde, die Mischung einige Zeit auf etwa 80° erhitzt, und das gefällte, gleichmä-

Kobalt
und
Nickel.
Atom-
gewichte.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 18; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 492; N. Arch. ph. nat. XXIX, 165; Bull. soc. chim. [2] IX, 47. —

(2) Dieses von anderen Metallen ganz freie Kobalt enthielt noch 0,02 pC-Nickel.

Atomge-
wichte des
Kobalts und
Nickels.

fsig gelbbraun gefärbte Gold (über dessen Prüfung Winkler Nichts angiebt) nach dem Auswaschen gegläht und gewogen. Nach diesem Verfahren wurde das Atomgewicht des Kobalts Co bei Anwendung von 0,3147 bis 0,5890 Grm. des Metalls ($H = 1$ und $Au = 196$ gesetzt) im Mittel von fünf Bestimmungen = 29,496 gefunden (Minim. 29,451; Maxim. 29,522) und das Atomgewicht des Nickels Ni bei Anwendung von 0,4360 bis 0,6002 Grm. im Mittel von vier Bestimmungen = 29,527 (Minim. 29,497; Maxim. 29,590). Winkler ist hiernach der Ansicht, daß für das Atomgewicht beider Metalle die runde Zahl 29,5 beibehalten werden kann. — Wir lassen hier eine Zusammenstellung der Resultate aller Atomgewichtsbestimmungen des Kobalts und Nickels folgen (1) :

Atomgewicht			
des Nickels		des Kobalts	
(1826) nach Rothhoff	29,536	nach Rothhoff	29,510
(1852) " Erdmann u. Marchand	{ 29,272-29,376		
(1857) " Marignac		" Marignac	{ 29,32
	{ 29,64	" Marignac	{ 29,51
(1859) " Dumas	29,51	" Dumas	29,54
(1863) " Russell	29,369	" Russell	29,37
(1867) " Winkler	29,527	" Winkler	29,496
(1857) nach Schneider	29,025	nach Schneider	30,004
(1866) " Sommaruga	29,013	" Sommaruga	29,965

Schwefel-
kobalt.

Dreiviertel-Schwefelkobalt, Co_4S_3 , erhielt Th. Hiortdahl (2) durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über zum Rothglühen erhitztes (käuflches) Kobaltoxyd in geschmolzenen messinggelben lebhaft metallglänzenden und

(1) (Berzelius und) Rothhoff Pogg. Ann. VIII, 184 u. 185; Erdmann und Marchand Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 76; Marignac Jahresber. f. 1857, 225; Schneider ebendasselbst 226; Dumas Jahresber. f. 1859, 2; Russell Jahresber. f. 1863, 265; Sommaruga Jahresber. f. 1866, 243. — (2) Compt. rend. LXV, 75; Bull. soc. chim. [2] VIII, 411; J. pr. Chem. CIII, 318; Zeitschr. Chem. 1867, 542.

magnetischen Kügelchen (1). *Einfach-Schwefelkobalt* bildet sich nach Demselben bei dem Schmelzen von wasserfreiem schwefels. Kobaltoxydul mit Schwefelbaryum und einer reichlichen Menge von Chlornatrium. Es krystallisirt in der erstarrenden Masse in dünnen, mehrere Millimeter langen Nadeln (scheinbar sechseitige Säulen wie die Krystalle des Millerits) von lebhaftem Glanz und stahlgrauer, in das Bronze gelbe spielender Farbe, zuweilen die Blätter des schwefels. Baryts durchwachsend. Das krystallisirte *Einfach-Schwefelkobalt* ist nicht magnetisch; es wird nach Hiortdahl nicht nur von stärkeren Säuren, sondern langsam auch von Essigsäure gelöst (2) und geht in Berührung mit Wasser allmählig in schwefels. Kobaltoxydul über.

Kobalt-
chlortür.

J. Beresch (3) kam bei Versuchen über den Grund der blauen Färbung, welche das wasserhaltige Kobaltchlortür beim Erhitzen annimmt, zu folgenden Resultaten. Concentrirt man eine Lösung dieses Salzes, bis der Siedepunkt auf 111° gestiegen ist, so hat die rückständige Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer rothen Krystallmasse erstarrt, die Zusammensetzung $\text{CoCl} + 6 \text{HO}$; bei weiterem Erhitzen auf 116° geht sie in das Hydrat $\text{CoCl} + 4 \text{HO}$ über. Aus dem letzteren geschmolzenen Salz scheiden sich bei gesteigerter Temperatur blaue Krystalle von der Formel $\text{CoCl} + 2 \text{HO}$ aus, in welche sich bei 121° die ganze Masse verwandelt; erst über 140° giebt auch dieses Salz seinen Wassergehalt ab. Das wasserfreie Kobaltchlortür ist blafblau, von der Farbe des frisch gefällten Kupferoxydhydrates. Es röthet sich an der Luft in wenigen Minuten durch Aufnahme von Wasser und geht nach längerer Zeit, ohne

(1) Das nach dem Verfahren von Preust (L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 310) dargestellte sogenannte Einfach-Schwefelkobalt ist seiner Zusammensetzung nach dieselbe Verbindung. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 188. — (3) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 724; J. pr. Chem. CIII, 252; im Auszug Wien. acad. Anzeig. 1867, 241; Zeitschr. Chem. 1868, 80, 574; Chem. Centr. 1868, 332.

Kobalt-
chlorür.

Bildung der intermediären Verbindungen, in das Hydrat $\text{CoCl} + 6\text{HO}$ über; durch Wasser erfolgt diese Umwandlung rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung. Das Hydrat $\text{CoCl} + 2\text{HO}$ bildet, wenn durch Erhitzen der wasserreicheren Salze dargestellt, eine geschmolzene tiefviolett gefärbte Krystallmasse; im Exsiccator aus dem Salz $\text{CoCl} + 6\text{HO}$ erhalten dagegen ein dunkelpfirsichblüth-rothes Pulver, das bei 125 bis 140° die Farbe des sublimirten Chromchlorides annimmt. Dieses Hydrat ist äußerst hygroskopisch und geht in Berührung mit Wasser sogleich in das dritte, $\text{CoCl} + 6\text{HO}$, über. Die Krystalle des Salzes $\text{CoCl} + 4\text{HO}$ sind pfirsichblüthroth; sie verlieren (abweichend von dem Salz $\text{CoCl} + 6\text{HO}$) im Exsiccator kein Wasser, zerspringen über 116° erhitzt ohne zu schmelzen und hinterlassen das Hydrat $\text{CoCl} + 2\text{HO}$. An der Luft zerfliessen sie zu einer Lösung, aus welcher das dritte Hydrat krystallisirt; auch in Berührung mit Wasser verwandeln sie sich unter bedeutender Volumzunahme in dasselbe Salz. In wässriger Lösung können demnach diese beiden Salze nicht bestehen. Die johannisbeerrothen Krystalle des Hydrates $\text{CoCl} + 6\text{HO}$ sind nur in feuchter Luft beständig, nehmen im Exsiccator rasch eine violett-rothe Farbe an und hinterlassen zuletzt das Salz $\text{CoCl} + 2\text{HO}$. Erwärmt man sie gelinde, so bilden sich bei 30° in der rothen Krystallmasse blaue Punkte, welche sich vergrößern, bis bei 35° die ganze Masse ohne den geringsten Gewichtsverlust blau gefärbt ist; zwischen 35 und 39° schwillt dieselbe an und zerklüftet sich in spiefsförmige Kryställchen, die im reflectirten Lichte blafsblau erscheinen, bei dem Erkalten sich aber wieder in die ursprünglichen rothen Krystalle verwandeln. Bei 86 bis 87° schmelzen diese zu einer indigblauen Flüssigkeit, aus welcher sich erst bei 50° rothe Krystalle abscheiden. In Wasser ist das Salz $\text{CoCl} + 6\text{HO}$ sehr leicht und unter bedeutender Temperaturniedrigung löslich. — Da die Färbung der verschiedenen Hydrate des Kobaltchlorürs in der Wärme eben so wie die der ver-

dünnten wässerigen Lösung ohne Gewichtsverlust erfolgt und da sie überdies durch bloße Molecularwirkungen (rasches Verdampfen in dünnen Schichten) hervorgerufen wird, so kann dieselbe schon wegen der großen Verwandtschaft der niederen Hydrate zu Wasser nicht auf der Bildung von wasserfreiem Salz beruhen, dessen Farbe ohnehin nicht dieselbe ist. Gestützt auf die Thatsache, daß auch andere wasserfreie Kobaltsalze in der Wärme einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen (1), nimmt daher Bersch zur Erklärung dieser Erscheinungen an, daß das Kobaltoxydul und die entsprechenden Kobaltverbindungen in einer blauen und einer rothen Modification existiren, von welchen die erstere bei dem Chlortür mit 6 und 4 Aeq. Wasser nur in der Wärme, bei dem Salz $\text{CoCl} + 2\text{HO}$ aber auch in der Kälte besteht und welche in allen blau gefärbten Kobaltoxydulverbindungen (dem geschmolzenen bors. Kobaltoxydul, dem Thénard'schen Blau u. a.) enthalten ist.

Kobalt-
chlortür.

C. D. Braun (2) fand käufliches basisch-kohlens. Kobaltoxydul (nach Abrechnung von 0,48 pC. Chlornatrium) der Formel $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoH}\Theta + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\Theta$ entsprechend zusammengesetzt. Dasselbe hinterließ nach 12 stündigem Erhitzen auf 200° 64,5 pC. eines Oxyduloxhydroxides von der Formel $4(\text{Co}_2\text{O}_3) + \text{H}_2\Theta$, wahrscheinlich identisch mit der Verbindung, welche H. Rose ebenfalls bei dem Erhitzen von kohlens. Kobaltoxydul auf 200° erhalten und als Kobaltoxydhydrat ($4\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HO}$) betrachtet hatte (3). Der Luft längere Zeit ausgesetzt geht dieses Hydrat durch Wasseraufnahme in das Hydrat $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\Theta$ über. Letzteres hinterläßt bei 100° getrocknet die Verbindung $8(\text{Co}_2\text{O}_3)$

Kobalt-
oxyduloxyd.

(1) Bersch führt noch an, daß das rosenrothe Kobaltchlortür-Ammoniak, für welches Er die Zusammensetzung $\text{CoCl} + 3\text{NH}_3$ fand, sich in der Wärme weit unterhalb der Zersetzungstemperatur dunkelblau färbt — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 76; Zeitschr. Chem. 1867, 542. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 558.

+ $5\text{H}_2\text{O}$, bei 110° getrocknet die Verbindung $8(\text{Co}_3\text{O}_4)$
+ $3\text{H}_2\text{O}$.

Braun theilt ferner eine Reihe von Versuchen über die successive Gewichtszunahme mit, welche das auf 200° erhitzte, sowie das geglühte Oxydulhydrat beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Wasser erfahren. Er bestätigt, daß nur nach $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen eines Kobaltoxyds im halbbedeckten Tiegel über der einfachen Gaslampe der rasch erkaltete und rasch zu wägende Rückstand die Zusammensetzung des wasserfreien Oxyduloxys hat und daß bei dem Glühen über dem Gasgebläse im Wesentlichen Kobaltoxydul zurückbleibt.

Ammoniak-
alische Kobalt-
verbindun-
gen.

Derselbe Chemiker berichtet (1) in einer vorläufigen Notiz über einige Bildungsweisen von Kobaltaminverbindungen, welche die Grundlagen für einfachere Darstellungsweisen derselben enthalten. Luteokobaltchlorid (Kobaltihexaminchlorid) bildet sich, wenn man eine mit Stücken von Salmiak und mit starker Ammoniakflüssigkeit versetzte Auflösung von Kobaltchlorür oder salpeters. Kobaltoxydul anhaltend schüttelt, in die dunkelbraune Flüssigkeit Bleihyperoxyd einträgt und die Mischung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in gelindem Sieden unterhält. Bei genügender Oxydation und reichlicher Anwendung von Salmiak enthält die dunkelrothgelbe Flüssigkeit vorwiegend Luteokobaltchlorid, neben sehr wenig Roseokobaltchlorid (Kobaltipentaminchlorid); geringerer Zusatz von Salmiak scheint reichlichere Bildung des letzteren zu veranlassen. Salzsäure scheidet das Luteokobaltchlorid aus der concentrirten Flüssigkeit als gelbes krystallinisches Pulver, aus der verdünnten nach einem bis zwei Tagen in nadelförmigen Krystallen ab. — Wird eine mäßig concentrirte Lösung von salpeters. Kobaltoxydul mit starker Ammoniakflüssigkeit gemischt und kurze Zeit geschüttelt, bis sie klar und dunkelbraun er-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 50; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 294; Chem. Centr. 1867, 545; Bull. soc. chim. [2] VIII, 412.

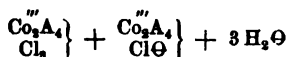
scheint, und hierauf mit etwas reinem Indigblau $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde zum Sieden erhitzt, indem man das verdampfende Ammoniak wieder ersetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv violettrothe, an der Luft allmählig in Weinroth übergehende Farbe an und scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nach kurzer Zeit mikroskopische tetragonale Krystalle von Roseokobaltchlorid aus. Braun interpretirt diese Bildungsweise durch die Gleichung

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Indigblau Farblos
Indig Kobaltipent-
aminoxyd

$$2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}\Theta) + \text{H}_2\Theta + 2\text{Co}_3\Theta + 10\text{NH}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\Theta_2 + \text{Co}_4\Theta_3 + 10\text{NH}_3.$$

Fuskokobaltsalze zerfallen unter dem Einfluß von Ammoniak und von Säuren leicht in Roseo- und Luteokobaltsalze. Erhitzt man salzs. Fuskokobalt mit concentrirter Salzsäure, so entsteht neben vorwiegendem Roseokobaltchlorid immer auch eine gewisse Menge von Luteokobaltchlorid. Braun giebt für diese Umsetzung, indem Er annimmt (1), daß die Fuskokobaltsalze Kobaltitetraminoxyd, $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{Co}_2\text{A}_4 \\ \text{Co}_2\text{A}_4 \end{smallmatrix} \right\} \Theta_3$, als Base enthalten (wenn $\text{A} = \text{NH}_3$) und das salzs. Fuskokobalt ($\text{Co}_4\text{Cl}_4\Theta$, $8\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\Theta$) als Kobaltitetraminoxychlorid von der Formel

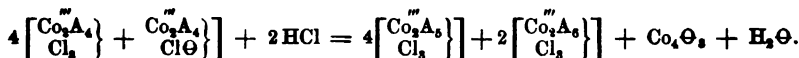


zu betrachten ist, die Gleichung

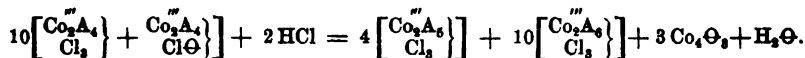
Fusko- oder
Tetraminsalz

Roseo- oder
Pentaminsalz

Luteo- oder
Hexaminsalz



Mit verdünnter Salzsäure wird dagegen vorwiegend das Hexaminchlorid erhalten :

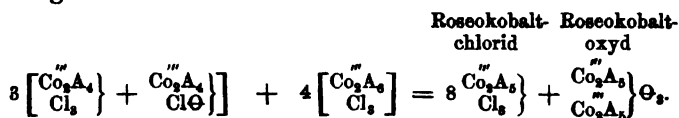


Einen Beleg für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise

(1) Bezüglich der Erörterungen über die Constitution dieser Basen, in welche Braun hier eingeht, verweisen wir auf die Originalmittheilung.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

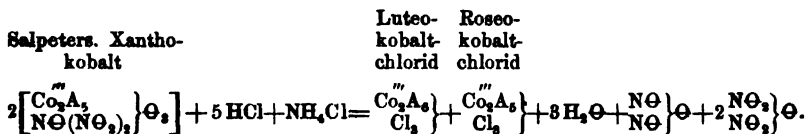
der Fuskosalze scheint die Beobachtung zu liefern, daß Roseokobaltchlorid synthetisch aus Fusko- und Luteokobaltchlorid gebildet werden kann. Erhitzt man diese beiden Chloride mit Ammoniakflüssigkeit in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage im Sandbad, so erhält man neben unzersetztem Fuskosalz und Kobaltoxydhydrat eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus welcher allmählig Roseokobaltchlorid auskrystallisirt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :



Das abgeschiedene Kobaltoxyd stammt von der Zersetzung des freien Roseokobaltoxyds (1). — Xanthokobaltsalze (salpetrigs. Roseokobaltsalze nach Braun) (2) werden durch mehrtägige Digestion ihrer verdünnten Lösungen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in gelinder Wärme in Roseo- und Luteokobaltsalze verwandelt. Erwärmt man eine Messerspitze voll salpeters. Xanthokobalt mit 5CC. gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit und setzt der rothbraunen Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von pyrophosphors. Natron zu, so bilden sich nach nochmaligem Erwärmen schnell die für die Luteosalze charakteristischen Krystallblättchen (3). Die Xanthokobaltsalze spalten sich ferner bei der Behandlung mit Säuren in derselben Weise. Eine concentrirte Lösung von salpeters.

(1) Bezüglich der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Roseokobaltchlorid führt Braun Folgendes an. Bringt man das krystallisirte Salz mit Zink und concentrirter Salzsäure zusammen, so wird unter heftiger Gasentwicklung metallisches Kobalt als dunkelgraue schwammige Masse gefällt, während ein Theil des Salzes in Lösung geht. Diese scheint neben anderen noch nicht untersuchten Verbindungen salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak zu enthalten, das sich bei gelindem Erwärmen als gelber Niederschlag abscheidet. — (2) Jahresber. f. 1864, 270. Die in der dort angeführten Abhandlung mitgetheilte Analyse des oxals. Xanthokobalts berichtet Braun in der vorliegenden Notiz. — (3) Jahresber. f. 1865, 699.

Xanthokobalt und eine gleiche Menge Salmiak liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure Roseokobalt- und Luteokobaltchlorid, nach der Gleichung :



Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,12) und gelinderem Erwärmen (auf etwa 60°) bildet sich hauptsächlich Luteokobaltchlorid. Auch aus einer Mischung der concentrirten Lösungen von salpeters. Xanthokobalt und schwefels. Ammoniak wird durch Erwärmen mit Salzsäure, oder aus der Mischung mit Chlorammonium durch Erwärmen mit Schwefelsäure schwefels. Luteokobalt und Luteokobaltchlorid, in der Regel neben wenig Roseokobaltsalz erhalten.

Nach A. Gescher (1) bildet sich krystallisirtes Kupferhypersulfidammonium (2) bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man auf ammoniakalische Kupferoxydlösungen eine Mischung gleicher Volume von mit Schwefel vollkommen gesättigtem Schwefelammonium und Einfach-Schwefelammonium einwirken läßt. Man sättigt zu diesem Zweck in gewöhnlicher Weise bereitetes Einfach-Schwefelammonium bei etwa 40° vollkommen mit Schwefel, fügt der filtrirten Lösung ein etwas größeres Volum von Einfach-Schwefelammonium zu und prüft nun mit einem kleinen Theil dieser Mischung, ob sie nach Zusatz von so viel einer bis zur Durchsichtigkeit in dickeren Schichten verdünnten Lösung von schwefels. Kupferoxyd in Ammoniak, daß der Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, ein Filtrat liefert, in welchem sich beim Stehen ein rother oder ein dunkler bis schwarz gefärbter (Einfach-Schwefelkupfer enthal-

Kupfer-
Kupferhyper-
sulfidammo-
nium.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 350; CXLIII, 375; Chem. Centr. 1867, 879; Bull. soc. chim. [2] VIII, 410. — (2) Jahresber. f. 1863, 278; f. 1865, 270.

Kupferhyper-
sulfidammo-
nium.

tender) Absatz bildet. Im letzteren Falle fügt man der reinen Schwefelammoniummischung so lange Mehrfach-Schwefelammonium zu, bis sich bei der angegebenen Prüfung kein Schwefelkupfer mehr zeigt, versetzt dieses gemischte Schwefelammonium mit der Kupferlösung bis zur beginnenden bleibenden Fällung, filtrirt in ein Gefäß, das von der Flüssigkeit fast erfüllt wird und überläßt die bedeckte Lösung an einem kühlen Orte der Krystallisation. Für die, von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreien und im Vacuum über Schwefelsäure und Aetznatron getrockneten Krystalle bestätigt Gescher die Formel $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$. In der angegebenen Weise dargestellt enthalten sie eine kleine, durch Schwefelkohlenstoff ausziehbare Menge von freiem Schwefel, bei Anwendung von überschüssigem Einfach-Schwefelammonium aber Einfach-Schwefelkupfer beigemengt. Im Kohlensäurestrom mit Salzsäure zersetzt hinterlassen sie Pseudomorphosen von blauschillernder Farbe, welche durch Schwefelkohlenstoff in Schwefel und Schwefelkupfer ($\text{S}_8 + \text{CuS}$) zerfallen. Dreifach-Schwefelkupfer scheint demnach im freien Zustande nicht zu existiren. — Nach H. Vohl (1) erhält man dieselbe Verbindung leicht und sicher, indem man eine bei Luftabschluß bereitete chloridfreie Lösung von Kupferchlorür in Chlorammonium vorsichtig in ziemlich concentrirtem Mehrfach-Schwefelammonium, das mit einer Schichte gereinigten Petroleums bedeckt ist, unter Umrühren bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages eingießt und etwa ausgeschiedenen Schwefel durch Zusatz von Einfach-Schwefelammonium wieder löst; die rothbraune Flüssigkeit erfüllt sich rasch mit den zinnberrothen Krystallen des Doppelsalzes. Statt des Kupferchlorürs ist auch eine farblose Mischung von Kupferchlorid mit unterschwefligs. Natron oder eine ammoniakalische Lösung von schwefligs.

(1) J. pr. Chem. CII, 32; Bull. soc. chim. [2] IX, 212.

Kupferoxydul-Ammoniak (1) anwendbar; die Petroleumschichte ist aber unerlässlich.

Fluor-
silicium-
kupfer.

F. Stolba (2) hat das Fluorsiliciumkupfer näher untersucht. Er erhielt dasselbe sowohl durch Auflösen von kohlen. Kupferoxyd in verdünnter Kieselflußsäure, als durch Kochen von Fluorsiliciumbaryum mit der Lösung einer äquivalenten Menge von schwefels. Kupferoxyd (da der gefällte schwefels. Baryt Fluorsiliciumbaryum mit niederreißt, so ist zuletzt noch Fluorsiliciumbaryum in kleiner Menge bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction zuzusetzen) und Verdampfen im Vacuum bei 10 bis 22° in Krystallen, die in der (hexagonalen) Form mit den von Berzelius (3) und Marignac (4) beschriebenen übereinstimmten, deren Zusammensetzung aber der Formel $2 [\text{CuFl}, \text{SiFl}_2] + 13 \text{HO}$ entsprach. Das spec. Gew. derselben ist bei 19°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 2,1576. Sie zerfließen in feuchter Luft, verwittern in trockener und werden bei Temperaturen über 100° unter Entwicklung von Fluorsilicium zersetzt. In Wasser sind sie sehr leicht löslich. 1 Th. des Salzes erfordert bei 17° 0,428 Th. Wasser (die Lösung hat das spec. Gew. 1,6241); 1 Th. des Salzes ist ferner bei 20° in 17,7 Th. 62-procentigem, in 150 Th. 85-procentigem und 617 Th. 92-procentigem Weingeist löslich. Aus der gesättigten Lösung in schwachem Weingeist scheidet sich beim Erwärmen oder bei Zusatz von überschüssigem Salz so wie auf Zusatz von stärkerem Weingeist eine mit der Lösung nicht mischbare schwere blaue Flüssigkeit ab, welche aus Fluorsiliciumkupfer, Wasser und Alkohol in wechselndem Verhältniß besteht; durch größeren Zu-

(1) Jahresber. f. 1865, 270. — (2) J. pr. Chem. CII, 7; Zeitschr. Chem. 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] IX, 211. — (3) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 436. — (4) Jahresber. f. 1859, 108. Berzelius hatte für das hexagonal krystallisirende Fluorsiliciumkupfer die Formel $\text{CuFl}, \text{SiFl}_2 + 7 \text{HO}$, Marignac nur 6 Aeq. Wasser und in dem bei etwas höherer Temperatur krystallisirenden monoklinometrischen Salz 4 Aeq. Wasser gefunden.

satz von starkem Weingeist wird aus der hydroalkoholischen Lösung ein hellblaues Pulver von geringerem Wassergehalt gefällt (nach einem Versuch $2(\text{CuFl}_2, \text{SiFl}_2) + 11\text{HO}$). Stolba hält das Fluorsiliciumkupfer wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser und in schwachem Weingeist und wegen seiner Eigenschaft in wässriger Lösung das Glas nicht anzugreifen (dies geschieht nur bei dem Eindampfen zur Trockne) zur analytischen Anwendung, insbesondere zur Fällung der Alkalien aus schwefelsäurefreien Lösungen für geeignet (1).

Schweflgs.
Kupferoxy-
dulsaure.

A. Commaille (2) hat einige Beobachtungen über die Bildungsweisen des schweflgs. Kupferoxyduloxys mitgeteilt, welche dem bereits über diesen Gegenstand Bekannten (3) Nichts wesentlich Neues hinzufügen. *Schweflgs. Kupferoxydul-Ammoniak* (4), $\text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_2 + 2\text{HO}$, erhielt Derselbe durch Einleiten von schwefliger Säure in eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, oder durch Digestion einer ammoniakalischen Lösung von essigs. Kupferoxyd mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung und nachheriges Sättigen mit schwefliger Säure in sechsseitigen farblosen Tafeln, die durch Auflösen in Ammoniak und abermaliges Einleiten von schwefliger Säure von einem beigemengten orangegelben Salz rein erhalten werden. *Schweflgs. Kupferoxydul-Natron*, $\text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_2 + \text{NaO}, \text{SO}_2 + 2\text{HO}$, bildet sich, wenn eine sehr concentrirte Lösung von essigs. Kupferoxyd so lange einer Lösung von neutralem schweflgs. Natron zugesetzt wird, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, worauf die Flüssigkeit eine blaß grünliche Farbe annimmt und in der Ruhe das Doppelsalz in farblosen mikroskopischen Kryställchen abscheidet, die mit einer orangegelben Verbindung gemischt sind. Bei längerer Berührung mit der Mutterlauge gehen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 839. — (2) J. pharm. [4] VI, 107; Zeitschr. Chem. 1867, 733. — (3) Jahresber. f. 1851, 865 ff.; f. 1861, 812; f. 1863, 277. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1865, 270.

diese Krystalle in mikroskopische quadratische Tafeln über, welchen Commaile die Formel $\text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{NaO}, \text{SO}_3 + 11 \text{HO}$ beilegt.

Vor etwa 30 Jahren hatte Levöl (1) festgestellt, daß Kupferoxydsalze durch Eisenoxydul oder durch Eisenoxydulsalze und überschüssiges Alkali unter Bildung von Eisenoxyd und Kupferoxydul nach der Gleichung

$2[\text{CuO}, \text{SO}_3] + 2[\text{FeO}, \text{HO}] = \text{Cu}_2\text{O}, \text{HO} + \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3 + \text{HO}$ zersetzt werden. Wirken die beiden Metallsalze in äquivalenten Mengen ein und ist überschüssiges Ammoniak zugegen, so geht bis auf Spuren alles Kupferoxydul in Lösung; bei ungenügendem Ueberschuß des Ammoniaks bleibt dem abgeschiedenen Eisenoxydhydrat wasserfreies Kupferoxydul beigemischt. Diese Resultate scheinen später in Vergessenheit gerathen zu sein. A. Knop (2) beschrieb auf Grund desselben Verhaltens die Bildung von krystallisiertem Kupferoxydul und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf letzteres die Bildung von pseudomorphem metallischem Kupfer. Neuerdings haben nun E. Braun und W. Weith ähnliche Beobachtungen veröffentlicht. Nach Braun (3) bildet Kupferoxydhydrat oder basisch-kohlens. Kupferoxyd in Berührung mit einer Lösung von neutralem schwefels. Eisenoxydul einen gelbbraunen Niederschlag von Kupferoxydulhydrat und basisch-schwefels. Eisenoxyd, welcher sich durch Erhitzen mit überschüssigem Eisenoxydulsalz schwarz färbt und nun neben Kupferoxydul auch metallisches Kupfer enthält. Kohlens. Ammoniak fällt aus einer gemischten Lösung von Kupferoxyd- und Eisenoxydulsalz einen grauweißen Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen nur Eisenoxyd und kein Kupfer enthält; in der

Kupferoxyd.
Verhalten zu
Eisenoxydul-
salzen.

(1) Pharm. Centralblatt 1838, 108. — (2) Jahresber. f. 1861, 968, 974, 1037. Vgl. ferner Jahresber. f. 1865, 271. — (3) Aus Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1866, 68 in Zeitschr. Chem. 1867, 568; Bull. soc. chim. [2] VIII, 409.

Kupferoxyd.
Verhalten zu
Eisenoxydul-
eisen.

gelben ammoniakalischen Flüssigkeit bleiben Kupferoxydul und Eisenoxyd gelöst. Wendet man einen großen Ueberschufs von kohlen. Ammoniak an, so erhält man nur eine gelbe Lösung, aus welcher sich bei Luftzutritt reines Eisenoxydhydrat und wenn Ueberschufs von Eisensalz vorhanden ist, auch kohlen. Eisenoxydul abscheidet; bei längerem Stehen der Lösung bekleiden sich die Wandungen des Gefäßes mit einer glänzenden Schichte von metallischem Kupfer, die mit blauer Farbe durchsichtig ist. Braun (1) empfiehlt, wie Levol, dieses Verhalten zur Scheidung von Kupferoxyd und Eisenoxydul zu verwerthen. Auf eine Lösung von doppelt-kohlen. Eisenoxydul wirken Kupferoxyd, kohlen. Kupferoxyd und Kupferoxydul nicht ein. — Weith fand Seinerseits, daß überschüssiges schwefels. Eisenoxydul aus einer, durch Vermischen von schwefels. Kupferoxyd, Weinsäure oder Citronsäure und überschüssigem caustischem oder kohlen. Natron dargestellten Kupferoxydlösung schon in der Kälte alles Kupfer z. Th. als Oxydul, z. Th. als Metall fällt. Auch als die genannten Säuren durch (aus Torf mit Natronlauge extrahirte) Huminsubstanz ersetzt wurden (welche ebenfalls, aber in geringerem Grade die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien hindert) ergab sich ein ähnliches Resultat; ein großer Theil des Kupferoxyds blieb jedoch in der Lösung, oder wenn Kalkhydrat als Alkali diente, im Niederschlag zurück. Huminsubstanzen wirken für sich auf Kupferoxydsalze nicht ein. Dagegen erhielt Weith auch bei Ausschluss organischer Substanzen aus einer Mischung von schwefels. Kupferoxyd und Eisenoxydul mit Kalkhydrat einen braunen Niederschlag, welcher neben krystallisirtem Gyps Eisen- und Kupferoxyd, Eisen- und Kupferoxydul, und metallisches Kupfer enthielt.

(1) Aus Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1866, 167 in Zeitschr. Chem. 1867, 623; Bull. soc. chim. [2] IX, 214.

Nach F. Reindel (1) entspricht die Zusammensetzung des durch Kalilauge aus einer Lösung von überschüssigem schwefels. Kupferoxyd in der Siedehitze oder auch bei 40° bis 50° gefällten blaugrünen basischen Salzes der Formel $7\text{CuO}, 2\text{SO}_3 + 7\text{HO}$. Dasselbe Salz bildet sich, wenn schwefels. Kupferoxydkali anhaltend mit heißem Wasser ausgewaschen wird, sowie bei der Digestion von in der Siedehitze gefälltem Kupferoxyd mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd; das aus dem salpeters. Salz durch Glühen dargestellte Oxyd bleibt dagegen bei gleicher Behandlung unverändert. Der blaugüne Niederschlag wird durch kochendes Wasser und durch kochende Lösungen von schwefels. Kupferoxyd nicht angegriffen, von Säuren aber leicht gelöst und von Kali in schwarzes Hydrat, $3\text{CuO}, \text{HO}$, verwandelt. Er verliert bei 180° kein Wasser, geht bei 150° in ein hellgrünes Pulver von der Formel $7\text{CuO}, 2\text{SO}_3 + 5\text{HO}$ über und zersetzt sich bei höherer Temperatur, worauf kochendes Wasser aus dem Rückstand neutrales Salz aufnimmt. Der aus überschüssigem schwefels. Kupferoxyd durch Ammoniak in der Siedehitze gefällte schön blaugüne Niederschlag hat nach Reindel die Formel $6\text{CuO}, 2\text{SO}_3 + 5\text{HO}$. Er wird bei 250° noch nicht verändert, in höherer Temperatur aber wie die vorhergehenden zersetzt. Kohlens. Natron fällt unter gleichen Bedingungen ein blaß blaugrünes Salz von der Formel $3\text{CuO}, \text{SO}_3 + 2\text{HO}$. Dieselbe bis 270° beständige Verbindung scheint auch bei anhaltendem Kochen von Zinkoxyd mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd zu entstehen (2). Aus keinem dieser basischen schwefels. Salze läßt sich durch anhaltendes Glühen die Schwefelsäure voll-

Basische
Kupferoxyd-
salze.

(1) J. pr. Chem. C, 1; CII, 204; Zeitschr. Chem. 1867, 288; 1868, 814; Bull. soc. chim. [2] VIII, 86; IX, 211; theilweise Chem. Centr. 1867, 767. — (2) Vgl. über die basischen Sulfate L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 397 ff.; Jahresber. f. 1862, 215; f. 1865, 273.

Basische
Kupferoxyd-
salze.

ständig austreiben. Für das durch Zusatz von Kalilauge zu einer überschüssigen Lösung von Kupferchlorid in der Siedehitze erhaltene blaugrüne basische Salz stellt Reindel die ebenfalls von allen früheren Resultaten (1) abweichende Formel $6 \text{ CuO}, 2 \text{ CuCl} + 9 \text{ HO}$ auf. Es verliert bei 250° unter theilweiser Zersetzung und braunrother Färbung 7 Aeq. Wasser und hinterläßt bei stärkerem Erhitzen reines Kupferoxyd. Für das in gleicher Weise erhaltene basisch-salpeters. Salz bestätigt Reindel dagegen die von verschiedenen Forschern aufgestellte Formel $4 \text{ CuO}, \text{ NO}_2 + 3 \text{ HO}$ (2).

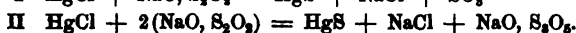
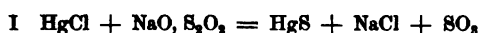
Krystallinisches Kupferoxychlorid von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Atakamits ($3 \text{ CuO}, \text{ CuCl} + 3 \text{ HO}$) stellte H. Debray (3) dar 1) durch mehrstündiges Erhitzen von basisch-salpeters. Kupferoxyd mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium auf 200° (die übrigen basischen Kupferoxydsalze liefern bei gleicher Behandlung die Verbindung nicht); 2) durch Erhitzen von schwefels. Kupferoxydammoniak mit concentrirter Chlornatriumlösung auf 100° . Das Chlornatrium oder Chlorkalium läßt sich zu diesem Zweck nicht durch Chlorammonium ersetzen.

Quecksilber-
doppelsalz.
Quecksilber-
sulfid.

Erwärmt man, nach H. Fleck (4), ein Quecksilberdoppelsalz ($\text{KCyS}_2, \text{ HgCyS}_2; \text{ NaCl}, \text{ HgCl}$) mit der Lösung einer äquivalenten Menge von unterschweflgs. Natron, so scheidet sich mit dem Eintritt der sauren Reaction schwarzes Quecksilbersulfid ab; wendet man das unterschweflgs. Salz im Ueberschuß an, so tritt das gebildete Schwefelquecksilber als Zinnober auf, so lange die Flüssigkeit neutral bleibt, beim Erwärmen über 60° aber ebenfalls als amorphes Sulfid, sobald die Flüssigkeit saure Reaction an-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 411 ff.; Jahresber. f. 1865, 275. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 216; f. 1865, 274. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 104; Zeitschr. Chem. 1867, 378; Chem. Centr. 1868, 335. — (4) J. pr. Chem. XCIX, 247 (1866); Chem. Centr. 1867, 783; Zeitschr. Chem. 1867, 96.

nimmt. Fleck drückt den Vorgang in der sauren Lösung I, und in der neutralen II durch folgende Gleichungen aus :



Quecksilber-
sulfid.

Er nimmt an, daß in etwas höherer Temperatur das trithions. Natron der zweiten Gleichung in unterschweflgs. Salz und freie Schwefelsäure zerfalle und diese die Krystallisation des Quecksilbersulfids hindere. Die Bildung des Zinnobers unter den angegebenen Bedingungen erfolgt nicht bei Gegenwart von Strontian-, Kalk- und Magnesiasalzen, sie wird dagegen erleichtert und beschleunigt durch Baryt- und Zinksalze. Mischt man 1 Aeq. Quecksilberchlorid mit 4 Aeq. unterschweflgs. Natron und 4 Aeq. schwefels. Zinkoxyd in sehr verdünnter Lösung ($\frac{1}{10}$ Aeq. im Liter) und erwärmt man etwa 60 Stunden auf 45 bis 55°, so werden $\frac{3}{4}$ des Quecksilbers als krystallinischer dunkelrother Zinnober aus der neutralen Flüssigkeit, der Rest aber erst in höherer Temperatur als schwarzes Sulfid gefällt. Wendet man statt des Zinksalzes Chlorbaryum an, so scheidet sich mit dem Zinnober auch schwefels. Baryt ab. — Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Zinnobers auf nassem Wege beruht dagegen die Umwandlung des amorphen Schwefelquecksilbers nur auf seiner successiven Lösung in dem alkalischen Schwefelmetall, woraus es sich krystallinisch abscheidet. Diese Umwandlung wird durch unterschweflgs. Natron nicht erleichtert, sie erfolgt vielmehr um so langsamer, je mehr unterschweflgs. Salz zugegen ist. Schwarzes Schwefelquecksilber bleibt bei längerer Digestion mit einer Lösung von unterschweflgs. Natron unverändert.

Rieckher (1) besprach die Darstellung des Quecksilberjodürs durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid

Quecksilber-
Jodür.

(1) N. Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 20.

(227 Th.) mit Quecksilber (100 Th.), welche Methode Er für die bessere hält.

Ammoniak-
hasche Queck-
silberverbin-
dungen.

F. Weyl (1) hat über die im Jahresbericht für 1864, S. 282 f. angeführten Tetramercurammoniumverbindungen ausführlichere Angaben nebst den analytischen Belegen veröffentlicht. Wir entnehmen Seiner Abhandlung zur Ergänzung des früheren Berichtes noch Folgendes.

Gewässertes Tetramercurammoniumoxyd, $N_2Hg_4O + 3H_2O$, wird nicht nur durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak über amorphes Quecksilberoxyd bei niedriger Temperatur oder rascher durch Einwirkung von Ammoniak unter höherem Druck, nach dem von Weyl beschriebenen Verfahren (2), sondern auch durch mehrstündige Behandlung des Oxyds mit einer alkoholischen Ammoniaklösung und Trocknen der Verbindung in einem Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Das wasserfreie Oxyd, welches aus dem gewässerten durch vorsichtiges Erhitzen auf 100° in einer Atmosphäre von Ammoniak entsteht, bildet sich ferner bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Quecksilberoxyd (in einer gebogenen geschlossenen Röhre, die in ihrem längeren Schenkel mit Ammoniak gesättigtes Chlorsilber, im kürzeren trockenes Quecksilberoxyd enthält) als amorphe dunkelbraune, mit Wasser und Ammoniak durchtränkte und in letzterem unlösliche Substanz; durch Erhitzen im Luftstrom auf 100° wird es trocken und rein erhalten. Weyl unterscheidet hiernach bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd zwei Phasen, von welchen die erste der Gleichung $4HgO + 2NH_3 = [N_2Hg_4O + 3H_2O]$; die zweite, mit gasförmigem Ammoniak bei 100° , mit flüssigem bei gewöhnlicher Temperatur eintretende der Gleichung $[N_2Hg_4O + 3H_2O] + 6NH_3 = N_2Hg_4O + 3[(NH_4)_2O]$ entspricht. — Durch anhaltendes Erhitzen in Ammoniak wird das Tetramercur-

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 524; Chem. Centr. 1867, 1081; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 129. — (2) Jahresber. f. 1864, 163.

Ammoniak-
alische Queck-
silberverein-
dungen.

ammoniumoxyd verändert und geht in eine höchst explosive Verbindung über, welche sich in Salzsäure unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür löst und wahrscheinlich mit der von Plantamour (1) beschriebenen identisch ist. Das vollkommen entwässerte Tetramercurammoniumoxyd explodirt nicht freiwillig, wohl aber durch rasches Erhitzen, Stofs oder leichtes Reiben mit der grössten Heftigkeit. Mit vielem fein geriebenem Kupferoxyd gemengt läst es sich durch langsam gesteigertes Erhitzen ohne Explosion zersetzen. Durch Wasser wird es in derselben Weise wie das Monohydrat verändert, löst sich, wenn es bei Abschluss des Lichtes dargestellt war, klar in Salpetersäure und Salzsäure und wird durch Erhitzen mit Kalilauge oder Chlorkaliumlösung unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd- oder -chlorid zerlegt. Gegen trockene Kohlensäure verhält es sich indifferent, durch Salzsäuregas wird es rasch unter Bildung von Quecksilberchlorid, Salmiak und Wasser zersetzt.

Die dem Tetramercurammoniumoxyd entsprechenden Haloidverbindungen lassen sich nicht durch Behandlung desselben mit wässerigen Säuren (da diese das Oxyd zersetzen), und mit alkoholischen Lösungen der Säuren nur im unreinen Zustand erhalten. Unterwirft man Quecksilberchlorid oder -jodid der Behandlung mit verflüssigtem Ammoniak, so entsteht zuerst eine Monomercurammoniumverbindung, welche sich später in Ammoniak wieder löst und nach dem Verdunsten des Ammoniaküberschusses eine Krystallisation liefert, die nach der Gewichtszunahme als Monomercurammoniumverbindung, oder als Tetramercurammoniumverbindung, gemengt mit Ammoniaksalz betrachtet werden kann, gebildet nach der Gleichung $2 \text{HgCl}_2 + 4 \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{NH}_4\text{Cl}$. Diese Verbindungen lassen sich nicht reinigen. Bessere Resultate werden erhalten,

(1) Ann. Ch. Pharm. XL, 117.

Ammoniak-
flüchtige Queck-
silberverbindungen.

wenn man statt des reinen Quecksilberchlorides, -jodides u. s. w. das Oxychlorid oder Oxyjodid anwendet. Oxychlorid (erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Aeq. Oxyd mit 1 Aeq. Chlorid über 100°) lieferte einen in überschüssigem flüssigem Ammoniak unlöslichen gelben Körper von der Zusammensetzung des Tetramercurammoniumchlorides, nach der Gleichung $3\text{Hg}\Theta, \text{HgCl}_2 + 8\text{NH}_3 = 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3(\text{NH}_4)_2\Theta$. Dieses Chlorid zerfällt auf 300° erhitzt unter Zerstieben in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoff; es ist in kaltem und kochendem Wasser beständig, wird von verdünnter kalter Salzsäure nur schwierig und nach längerem Contact gelöst, durch kalte Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und gelbem explosivem Tetramercurammoniumoxyd, durch kochende Kalilauge oder Chlorkaliumlösung unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd oder -chlorid zersetzt. Quecksilberoxyjodid (erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Aeq. Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Quecksilberjodid bis zum Schmelzen) liefert bei gleicher Behandlung ein braunes nicht explosives Product, welches bei 100° in einem trockenen Luftstrom vom überschüssigen Ammoniak befreit, die Zusammensetzung des Tetramercurammoniumjodides hat und in seinen Eigenschaften dem Chlorid ähnlich ist. Weyl erhielt ferner aus dem Quecksilberoxybromid und -oxycyanid das entsprechende Bromid und Cyanid, von welchen das letztere sich durch seine große Explodirbarkeit auszeichnet, die aber beide noch nicht näher untersucht sind; die Darstellung des Sulfids gelang dagegen nicht. Läßt man statt des flüssigen Ammoniaks das Gas bei erhöhter Temperatur auf Quecksilberchlorid oder -jodid einwirken, so entstehen Quecksilberammoniakverbindungen. Quecksilberoxychlorid und -oxyjodid gehen im Ammoniakstrom in amidirtes Oxychlorid ($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}, \Theta = \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}, 2\text{HgO}$) und Oxyjodid ($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}, \Theta$) über, welche ihrerseits bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr in Tetramercurammoniumverbindungen

verwandelt werden: $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}, \Theta + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\Theta$. — Versuche von Weyl, durch Reduction des Tetramercurammoniumoxyds mittelst Wasserstoff, Ammoniak oder Kaliumammonium das Tetramercurammonium zu erhalten, blieben erfolglos.

Stas (1) hat Seine bei der Darstellung von absolut reinem Silber zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung gemachten Erfahrungen ausführlich dargelegt. Er erhielt das reine Metall z. Th. durch Reduction von gereinigtem Chlorsilber nach dem Verfahren von Levöl (2) mittelst Kalihydrat und Milchzucker, welche beide von jeder Spur eines Metallgehaltes gereinigt waren, z. Th. nach einer neuen Methode, die in Bezug auf Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung und die Reinheit des Productes allen anderen vorzuziehen ist und auf der vollständigen Reduction beruht, welche ammoniakalische Silberlösungen durch ammoniakalisches schweflgs. Kupferoxydul oder durch eine Mischung von schweflgs. Ammoniak mit einem ammoniakalischen Kupferoxydsalz erfahren (durch schweflgs. Alkali ohne Kupfersalz wird aus Silberlösung selbst in der Siedehitze nur die Hälfte des Silbers gefällt). Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Reduction langsam unter Fällung von schwarzem, blauem oder grauem Silber, je nach dem Verdünnungsgrade der Lösung, über 60° aber beinahe augenblicklich, unter Abscheidung von grauem bis weißem Metall; es bleibt dabei, so lange die Flüssigkeit sich nicht blau färbt, keine Spur von Silber in Lösung. Die Ausführung geschieht in folgender Weise. Man löst gemünztes Silber in verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne, schmilzt die Salzmasse zur Zerstörung des salpeters. Platinoxys (3), löst sie in ammoniakalischem Silber.

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 32 und 113; Chem. News XV, 16, 50, 86, 111. — (2) L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 5. Aufl., III, 591. — (3) Das französische gemünzte Silber enthält nach Stas kleine Mengen von Eisen und Nickel und Spuren von Kobalt, Platin und Gold.

Silber.

Wasser und verdünnt die durch längere Ruhe geklärte und filtrirte blaue Lösung auf das 50fache ihres Silbergehaltes. Man ermittelt nun, wie viel derselben durch ein bestimmtes zum Sieden erhitztes Volum von neutralem schweflgs. Ammoniak entfärbt wird, mischt die beiden Flüssigkeiten in dem erforderlichen Verhältniß, überläßt sie in einem luftdicht verschlossenen Gefäße 48 Stunden der Ruhe, wobei sich etwa der dritte Theil des Silbers krystallinisch abscheidet und erhitzt alsdann die decantirte dunkelblaue Lösung einige Zeit auf 60 bis 70°, wodurch sie bei hinreichendem Ueberschuß von schweflgs. Ammoniak vollkommen farblos wird (bei Kobalt- oder Nickelgehalt des Silbers aber roth oder blafsgrün gefärbt bleibt). Das gefällte Silber wird nach dem Auswaschen mit concentrirtem Ammoniak digerirt (eine kleine Menge Silber geht hierbei in Lösung und bleibt nach dem Verdampfen als schwarzer Spiegel von Stickstoffsilber zurück), ausgewaschen und getrocknet. Um es in compacter Form zu erhalten, wird es mit 5 pC. geglühten bors. Natrons, dem man $\frac{1}{10}$ salpeters. Natron zugesetzt hat, geschmolzen und in Formen gegossen, die innen mit einem aus geglühtem und nicht geglühtem Kaolin hergestellten Brei überzogen wurden. Die erkalteten Barren werden dann mit Sand gereinigt, mit reinem Aetzkali geglüht (um den Kaolin zu entfernen) und abgewaschen. Zertheilt man sie mit einem Stahlmeisel in kleinere Stücke, so ist nochmalige Digestion mit concentrirter reiner Salzsäure und Abwaschen mit ammoniakalischem und reinem Wasser unerläßlich. Das so dargestellte Silber ist, wenn die Verdünnung der Lösung die angegebene war, bis auf Spuren flüchtiger oder oxydirbarer Beimischungen rein. In einem Tiegel aus gebranntem Marmor schmilzt es im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ohne sich mit Flecken zu bedecken, geräth bei stärkerem Erhitzen in lebhaftes Kochen unter Entwicklung einer blafsblauen (oder durch Beimischung von Strontium-, Calcium- oder Lithiumdampf aus der Tiegelmasse purpurfarbenen) Flamme, welche den ge-

brannten Kalk dunkelgelb färbt, und verflüchtigt sich zuletzt ohne eine Spur von Rückstand. 50 Grm. solchen Silbers wurden in einer, in zwei aufeinander passenden Stücken von gebranntem Marmor eingeschnittenen Destillirvorrichtung mittelst der Knallgasflamme in 15 Minuten destillirt (allerdings nicht ohne großen Verlust). Ein ganz eben so reines Silber liefert nach Stas die von Millon und Commaille (1) beschriebene Reduction durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlortür, wenn diese Lösung eisenfrei ist. Mit käuflichem Kupfer bereitete Lösung enthält aber immer Eisenoxydul und giebt daher einen eisenoxydhaltigen Silberniederschlag, aus welchem sich das Eisenoxyd nicht auf eine einfache Weise abscheiden läßt.

Stas hat das nach verschiedenen Methoden dargestellte metallische Silber nach dem volumetrischen Verfahren und unter Anwendung vieler neuen Vorsichtsmafsregeln, bezüglich deren auf die Abhandlung zu verweisen ist, analysirt. 10 Grm. des destillirten, durch Eingießen in Wasser gekörnten Silbers erforderten zur Fällung aus salpeters. Lösung 5,420 Grm. Chlornatrium. Den Titre dieses Metalls, welches Stas als das typische und absolut reine betrachtet = 100 gesetzt, ergaben sich für das nicht destillirte die folgenden Werthe :

- I. Silber aus Cyansilberammonium electrolytisch abgeschieden, im Kalktiegel durch das Knallgasgebläse geschmolzen und in Wasser gegossen, in drei Versuchen 99,997-99,999
- II. Silber aus Chlorsilber durch Milchsucker und Aetzkali reducirt, mit borsa. und salpeters. Natron geschmolzen 99,995
- III. Dasselbe, nach dem Schmelzen im Knallgasgebläse und Eingießen in Wasser 99,999
- IV. Silber aus Chlorsilber, durch Schmelzen mit kohlensa. Natron und Salpeter 99,995
- V. Silber aus ammoniakalischem salpeters. Silber durch Milchsucker und Aetzkali reducirt*), mit borsa. und salpeters. Natron geschmolzen 99,994

*) Jahresbericht f. 1856, 800; f. 1862, 226.

(1) Jahresber. f. 1862, 283.

- VI. Silber aus ammoniakalischem salpeters. Silber durch schweflign. Kupferoxydul-Ammoniak reducirt, im Knallgasgebläse geschmolzen und in Wasser gegossen 99,997
- VII. a) Silber aus Chlorsilber durch Reduction mit Kreide und Kohle (Gay-Lussac's Methode)*) . . . 99,975
- b) dasselbe, nochmals ebenso behandelt . . . 99,984
- c) dasselbe, nach einer dritten gleichen Schmelzung 99,991.

*) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 593.

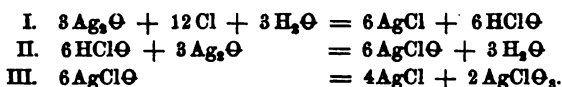
Die Gay-Lussac'sche Methode betrachtet Stas als ungenügend. Aber auch bei allen übrigen Verfahrensweisen ist schließliches Erhitzen des Metalls im Kalkiegel bis zum Kochen nothwendig.

Unter-
chlorige. und
chlors. Silber.

Absolut reines chlors. Silberoxyd stellte Stas (1) (da dasselbe durch Auflösen von Silberoxyd in Chlorsäure, die aus chlors. Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden ist, nicht rein erhalten wird, vgl. S. 162) zum Zwecke Seiner Untersuchungen über Atomgewichte durch Zersetzung des unterchlorigen Silberoxyds dar, über dessen Bildungsweise und Verhalten Er Folgendes angiebt. Leitet man überschüssiges Chlor in Silberoxyd oder kohlen. Silberoxyd die in Wasser suspendirt sind, so geht das Silber in Chlorsilber über und das Wasser enthält außer dem überschüssigen Chlor nur unterchlorige Säure, ohne eine Spur von Chlorsäure oder Ueberchlorsäure. Wendet man dagegen das Silberoxyd im Ueberschuß an, und schüttelt man die Flüssigkeit während des Einleitens und nach demselben anhaltend, so entsteht zwar zuerst ebenfalls Chlorsilber und unterchlorige Säure, die letztere wird aber von dem Silberoxyd allmählig gebunden, so daß zuletzt keine freie (am Geruch erkennbare) unterchlorige Säure mehr vorhanden ist. Das sehr lösliche unterchlorige Silber (von welchem ein kleiner Theil auf dem Silberoxyd oder kohlen. Silber condensirt wird und diesen hartnäckig anhaftet) bleibt unzersetzt und die Lösung bewahrt daher ihre Durchsichtig-

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 90; Chem. News XVI, 79.

keit und ihr Bleichvermögen, so lange sie mit dem überschüssigen Silberoxyd geschüttelt wird; in der Ruhe zerfällt das Salz aber schnell unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung von chlors. Salz, das durch einen kleinen Ueberschufs von gelöstem Oxyd alkalisch ist. Ueberchlorsäure entsteht mit überschüssigem Silberoxyd niemals. Diese Vorgänge lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken :



Unter-
chlorigs. und
chlors. Silber.

Das Verfahren zur Darstellung des reinen chlors. Silbers ist demnach folgendes. Man leitet in ausgewaschenes und in Wasser suspendirtes Silberoxyd oder kohlen. Silber einen langsamen Strom von Chlor (1), gießt die Flüssigkeit, in welche zuerst der nie fehlende Alkaligehalt des gefällten Silberoxyds als unterchlorigs. Salz übergeht, nach einiger Zeit ab, und zwar so oft, bis in dem Abdampfdruckstand kein Alkali mehr nachweisbar ist, wäscht den Silberniederschlag sorgfältig aus, behandelt ihn nun in Wasser zertheilt unter Umschütteln aufs Neue mit Chlorgas, bis der grösste Theil des Silberoxyds an der Umsetzung Theil genommen hat und schüttelt die Mischung alsdann bis zum Verschwinden des Geruchs. Man gießt nun die klare Flüssigkeit ab, um sie in der Ruhe (am Besten bei 60°) der Zersetzung zu überlassen und verdampft die Lösung des chlors. Silbers im Wasserbade. Das Salz bleibt als weisses Pulver zurück, das sich weder in trockener noch in feuchter Luft verändert (2). Hygroscopische Beschaffenheit deutet auf Gehalt an überchlors. Silber.

(1) Der zur Entwicklung des Chlors dienende Braunstein muß zur Beseitigung der Stickstoffverbindungen, die er immer enthält, mit kochender verdünnter Schwefelsäure behandelt und mit Wasser ausgewaschen sein. — (2) Stas macht noch (S. 115 der angeführten Schrift) darauf aufmerksam, daß viele Silbersalze (das chlors., broms., jods. und selbst das salpeters. Silber) im luftleeren Raum (bei einer Tension von 0,5 MM.)

Gold.
Goldchlorid
und Doppelsalz
des-
selben.

Das krystallisirte salzs. Goldchlorid (durch Verdunsten der salzs. Lösung über Kalk und Schwefelsäure erhalten) fand R. Weber (1) nach der Formel $\text{AuCl}_3, \text{HCl} + 6 \text{HO}$ zusammengesetzt. Krystallisirtes Natriumgoldchlorid enthält nach demselben Chemiker nicht, wie die früheren Analysen (2) ergaben, vier, sondern wie das Kalidoppelsalz fünf Aeq. Wasser. Es hat die Formel $\text{NaCl}, \text{AuCl}_3 + 5 \text{HO}$ (gefunden Au 48,33 bis 48,67 pC.; Chlor des Goldchlorides 26,14 bis 26,21 pC.; berechnet Au 48,34 pC.; Cl 26,14 pC.) (3).

L. Darmstädter (4) fand dagegen auch für das Kaliumgoldchlorid die Formel $\text{KCl}, \text{AuCl}_3 + 4 \text{HO}$. Es krystallisirt in dünnen sechseitigen Tafeln des rhombischen Systems von der Combination $\infty \text{P} . \infty \text{P} \infty . 0 \text{P}$, mit der Neigung von $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 98^\circ 20'$. — Das Ammoniumgoldchlorid, welches in ähnlichen Formen krystallisirt ($\infty \text{P} : \infty \text{P} = 126^\circ 18'$), ist nach demselben $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{AuCl}_3 + 6 \text{HO}$.

Platinmetalle.
Darstellung
derselben im
reinen Zu-
stande.

W. v. Schneider (5) machte Mittheilung über die Abscheidung des reinen Platins und Iridiums. Platinchlorid wird in der wässrigen Lösung durch überschüssiges Natronhydrat selbst bei anhaltendem Kochen nicht oder

durch die Einwirkung spurweise vorhandener organischer Substanzen, insbesondere durch die Zersetzungsproducte des Fettes, womit der Rand der Glocke bestrichen wird, in kurzer Zeit verändert werden, und empfiehlt das Trocknen derselben in Trockenröhren in einem Luftstrom vorzunehmen, der vorher durch Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd von allen organischen Substanzen befreit wurde. — (1) Pogg. Ann. CXXXI, 445; Berl. Acad. Ber. 1867, 79; J. pr. Chem. Cl, 45; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 382; Chem. Centr. 1867, 381; Instit. 1867, 277; Bull. soc. chim. [2] VIII, 177; N. Arch. ph. nat. XXX, 182. — (2) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 681. — (3) Zur Bestimmung des Chlors im Goldchlorid wurde das Salz in einer gebogenen Röhre erhitzt, die entwickelten flüchtigen Producte in Ammoniak geleitet und diese Lösung nach dem Ansäuern mit salpeters. Silber gefällt. Vgl. Jahresber. f. 1861, 142; f. 1863, 157. — (4) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 127; Zeitschr. Chem. 1867, 608; Chem. Centr. 1868, 48. — (5) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 261; Zeitschr. Chem. 1868, 182.

nur in unerheblicher Menge zu Chlortür reducirt; die Chloride der übrigen Platinmetalle gehen bei derselben Behandlung mehr oder weniger leicht unter Bildung von Chlor-natrium und unterchlorigs. Salz in niedere, durch Chlorammonium nicht fällbare Chlorverbindungen über. Auf Grund dieses Verhaltens empfiehlt v. Schneider das folgende Verfahren zur Trennung des Platins von den verwandten Metallen. Man erschöpft das Platinerz durch Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch Verdampfen, versetzt den Auszug mit sehr überschüssiger kalifreier Natronlauge und erhitzt die Mischung zum Sieden, das man so lange unterhält, bis auch ein kleiner Theil des Platinchlorids in Chlortür übergegangen ist. Zuletzt zerstört man das unterchlorigs. Natron durch Zusatz von etwas Alkohol, löst den Niederschlag durch Salzsäure wieder auf, filtrirt die Lösung wenn nöthig und versetzt sie mit einer heifs gesättigten Salmiaklösung, wodurch, wenn die angegebenen Bedingungen eingehalten waren, nur das Platin als hellgelbes Ammoniakkoppelsalz gefällt wird; bei ungentügendem Ueberschufs von Natronlauge sind dem Platindoppelsalz andere Platinmetalle beigemischt, welche nach der Auflösung des daraus bereiteten Platinschwamms zurückbleiben. Die in der Lösung enthaltenen Metalle fällt man in der Siedehitze durch ein eingestelltes Kupferblech, entzieht dem ausgeschiedenen gewaschenen Metallpulver das Palladium durch Erhitzen mit Salpetersäure und setzt den noch platinhaltigen Rückstand bei der nächsten Verarbeitung von Platinerz zu. — Auch die von Döbereiner angegebene Methode zur Reinigung der Platinlösung läfst sich auf dasselbe Princip zurückführen, da die Platinmetalle aus ihrer Lösung durch Kalkhydrat im Dunkeln keineswegs als Oxyde gefällt, sondern vielmehr zu niedrigeren Chloriden reducirt und dann nicht mehr durch Salmiak gefällt werden. Einerseits ist aber diese Wirkung des Kalks so unvollständig, dafs das nach diesem Verfahren dargestellte russische Platin mit erheblichen Mengen der anderen Platinmetalle ver-

Platinmetalle.
Darstellung
derselben im
reinen Zu-
stande.

Platinmetalle.
Darstellung
dasselben im
reinen Zu-
stande.

unreinigt ist, und andererseits werden, entgegen der verbreiteten Annahme, gerade das Platin und Palladium wenigstens theilweise gefällt, wie die folgenden Analysen zeigen. v. Schneider fand für eine russische Platinmünze I, und für Platinschwamm der russischen Münze (erhalten durch Verdampfen der rohen Platinlösung nach der Behandlung mit Kalkhydrat, Glühen und Auslaugen) II, die folgende Zusammensetzung :

	I	II
Platin	93,84	81,01
Palladium	0,42	—
Rhodiumhaltiges Iridium	4,21	17,85
Eisen	1,26	0,44
Kupfer	0,45	—
Sand und Tiegelmasse	—	0,47*)
	100,18	99,77

*) Blich bei dem Auflösen des Platinschwamms in geschmolzenem chemisch reinem Zink zurück.

Den Kalkniederschlag, welcher bei der erwähnten Behandlung der Platinlösung erhalten wird, fand E. Scheitz unter Bunsen's Leitung in 100 Th. bestehend aus :

CaO, SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ Cl ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
43,09	3,24	0,89	21,42	7,14	1,41	0,79
SiO ₂	CuO	PtO ₂	PdO ₂	CO ₂ und HO aus der Differenz		
0,59	2,58	3,86	1,95	6,04		

Die Döbereiner'sche Methode entspricht daher keineswegs ihrem Zweck; v. Schneider deutet an, wie sich das von Ihm beschriebene Verhalten zur Gewinnung des Platins im Großen würde anwenden lassen.

Zur Darstellung des reinen Iridiums unterwirft derselbe Chemiker die wässrige Lösung des unreinen Kalium-Iridiumchlorides, auf Grund der von Bunsen gemachten Beobachtung, daß das Iridium aus der wässrigen Lösung seines Bichlorides viel schwieriger regulinisch abgeschieden wird als die übrigen Platinmetalle, der fractionirten Reduction durch Wasserstoff. Das Verfahren ist folgendes. Man bringt den bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser gebliebenen Rückstand zur Aufschließung durch

Chlor mit Kochsalz gemengt in einen Tiegel, in welchen das Chlor durch eine thönerne Tabakspfeife, deren Kopf mit der Oeffnung den Boden berührt, zugeleitet wird. Der mit Gyps auflutirte Tiegeldeckel ist mit Einschnitten versehen, durch welche diese Zuleitungsröhre, sowie eine zweite oberhalb der Mischung mündende Thonpfeife, welche als Ableitungsröhre dient, gesteckt und darin eingekittet sind. Man erhitzt den Tiegel während des Zuleitens von Chlor nur zur beginnenden Glühhitze (weil nur bei dieser Temperatur ein möglichst vollständiger Aufschluss erfolgt) und leitet das entweichende Chlor mit den Chlorosmiumdämpfen in einen zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Kolben, mit der Vorsicht, die Röhre nicht in den Alkohol tauchen zu lassen. Nach Beendigung der Einwirkung zerreibt man die Mischung, welche bei gelungener Operation braun und bröcklich ist, mit der kleinsten Menge heißen Wassers, laugt auf einem Extractionsfilter aus, leitet in die Lösung nochmals Chlorgas und schüttelt sie dann unter Zusatz von etwas Salzsäure mit pulverigem Chlorkalium bis zur Sättigung. Der so erhaltene Niederschlag wird zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Chlorkaliumlösung auf einem Extractionsfilter ausgewaschen und besteht nun aus den ziemlich reinen Kaliumdoppelchloriden des Platins, Iridiums und Rutheniums; die Lösung, welche einen kleinen Theil des Iridiums nebst fast allem Rhodium und den übrigen Metallen des Platinerzes enthält, kann zur Darstellung des Rhodiums dienen. Der Niederschlag wird nun in so viel kochendem Wasser gelöst, daß sich in der Kälte kein Doppelsalz mehr ausscheidet, die Lösung durch Kochen von Luft befreit und in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben von mindestens der doppelten Capacität gebracht. Man verschließt denselben mit einem 3fach durchbohrten Caoutchoucpfropf, durch welchen 1) eine mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffapparat verbundene Zuleitungsröhre, die unmittelbar unter dem Pfropf mündet, 2) eine Ableitungsröhre, die bis über den Spiegel der Flüssigkeit

Platinmetalle.
Darstellung
derselben im
reinen Zustande.

Platin-
metalle.
Darstellung
derselben im
reinen Zu-
stande.

sigkeit reicht und 3) eine (zum Entnehmen kleiner Proben bestimmte) etwas weitere, in die Flüssigkeit tauchende offene Röhre eingesetzt sind, erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbad auf 40 bis 60° und läßt nun den Wasserstoff aus dem Apparat zutreten, während das Ableitungsrohr durch Wasser gesperrt ist. Nach 2- bis 5 stündiger Einwirkung des Wasserstoffs beginnt die Abscheidung der leichter reducirbaren Metalle z. Th. in Dendriten an der Oberfläche der Flüssigkeit, z. Th. als Spiegelbeleg an der Gefäßwandung; sie erfordert mehrere Tage zu ihrer Beendigung, die sich daran erkennen läßt, daß die gemischte Flüssigkeit eine olivengrüne Farbe annimmt, durch Kalihydrat entfärbt wird und sich dann erst nach längerer Zeit bläut oder trübt (bei Gegenwart von Eisen entsteht durch Kalihydrat eine geringe Fällung, die sich aber bei der Prüfung durch Flammenreaction frei von Platinmetallen zeigt). Man verdrängt nun den Wasserstoff aus dem Kolben durch Kohlensäure (beim Oeffnen erfolgen sonst durch die Einwirkung der Metalle auf das entstandene Knallgas heftige Explosionen), filtrirt die Lösung, die jetzt noch den größten Theil des Iridiums als Sesquichlorid enthält und unterwirft sie mit denselben Vorsichtsmaßregeln einer fortgesetzten gleichen Behandlung, wodurch das Iridium in großen, auf der oberen Fläche metallglänzenden spröden Blättern oder dendritischen Massen erhalten wird. — Zur Gewinnung des Osmiums aus dem vorgeschlagenen Alkohol verdampft man denselben mit einem Ueberschuß von Ammoniak, löst wieder in Wasser und filtrirt, verdampft abermals zur Trockne und sublimirt den rückständigen Salmiak in einem weiten Glasrohr im Wasserstoffstrom; das metallische Osmium bleibt dann in traubig aufgeblähten Massen zurück.

Unreines, in der Petersburger Münze im Großen dargestelltes Iridium fand v. Schneider bestehend aus :

Ir mit											
Rh u. Ru	Pd	Cu	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	NaCl	Sand	Summe		
71,01	0,81	3,55	3,04	0,56	0,37	4,70	14,12	1,18	99,28.		

Bei dem Verdampfen einer durch Erhitzen mit Salzsäure von Salpetersäure befreiten Lösung von Platinchlorid im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk bilden sich nach R. Weber (1) prismatische, braunrothe, sehr zerfließliche Krystalle von salzs. Platinchlorid, deren Zusammensetzung der Formel $\text{PtCl}_2, \text{HCl} + 6 \text{HO}$ entspricht. Die Abscheidung der Salzsäure und des Wassers aus dieser Verbindung erfolgt durch bloßes Erhitzen ohne Wasserzusatz nur schwierig und erst nahe bei der Temperatur, bei welcher das Platinchlorid theilweise zu Chlörür reducirt wird (2).

Platin.
Platinchlorid
und Verbindungen
desselben.

R. Weber (3) hat ferner die Beobachtung gemacht, daß rauchende Salpetersäure aus nicht sehr sauren Lösungen von Platinchlorid den größten Theil des Platins in der Form eines gelben, in Salpetersäure nicht erheblich löslichen Niederschlages abscheidet, welcher auf einem Trichter mit Asbestpfropf gesammelt und auf einer porösen Unterlage über Schwefelsäure getrocknet, ein braungelbes zerfließliches Pulver bildet und in Wasser unter Entwicklung von Stickoxyd löslich ist, von Kalilauge aber ohne Gasentwicklung unter Bildung von Salpetersäure zersetzt wird. Weber drückt die Zusammensetzung desselben durch die Formel $\text{PtCl}_2, \text{NO}_2\text{Cl} + \text{HO}$ aus. Vielleicht ist die von Boyé und Rogers (4) durch Verdampfen des Platinchlorids mit Königswasser erhaltene Verbindung, für welche diese die Formel $5 [\text{PtCl}_2, \text{HCl}] + 2 \text{NO}_2 + 10 \text{HO}$ aufstellten, damit identisch.

C. Birnbaum (5) machte Mittheilung über die Ver-

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 443; Berl. Acad. Ber. 1867, 77; J. pr. Chem. CI, 42; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 382; Chem. Centr. 1867, 329; Bull. soc. chim. [2] VIII, 177; Instit. 1867, 277; N. Arch. ph. nat. XXX, 182. — (2) Chlormagnesium, Chloraluminium und Zinnchlorid lieferten bei dem Verdunsten mit Salzsäure keine salzs. Verbindung. — (3) Pogg. Ann. CXXXI, 441 und an den unter (1) angeführten Stellen. — (4) J. pr. Chem. XXVI, 150; Handwörterbuch der Chemie, 1. Aufl., VI, 578. — (5) Zeitschr. Chem. 1867, 520; Bull. soc. chim. [3] VIII, 416.

Platinchlorid
und Verbindungen
des-
selben.

bindungen des Platinchlorids mit schwerlöslichen Chlormetallen. Chlorblei wird von einer concentrirten, möglichst neutralen Lösung von Platinchlorid besonders in der Wärme leicht aufgenommen; die Lösung liefert durch Verdunsten *Bleiplatinchlorid*, $\text{PbPtCl}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$, in orangerothern, scheinbar würfelförmigen Krystallen, die über Schwefelsäure verwittern, an der Luft zerfließen und sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich sind. Auch Chlorsilber ist in concentrirten Lösungen von Platinchlorid in reichlicher Menge löslich, krystallisirt aber daraus unverändert. Eine ganz neutrale, mit vielem Ammoniak versetzte Lösung von Platinchlorid giebt dagegen, wenn sie sogleich nach der Mischung (so lange sie noch Platinchlorid-Ammoniak enthält) mit einer ammoniakalischen Lösung von Silber versetzt wird, einen körnigen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet die der Formel $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6, 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung hat. Dieses *Silber-Platinchlorid-Ammoniak* schwärzt sich langsam am Licht, verliert bei 100° seinen Wassergehalt und hinterläßt in höherer Temperatur Platin und Chlorsilber. In Wasser ist es unlöslich. Durch Kalilauge wird das Ammoniak schon in der Kälte vollständig ausgetrieben, durch eine Lösung von kohlen. Natron in der Siedehitze alles Silber und ein Theil des Platins als schmutziggelber Niederschlag gefällt, der größere Theil des letzteren aber mit gelber Farbe gelöst; aus dieser Lösung ist das Platin nach dem Ansäuern mit Salzsäure als Platinsalmiak fällbar. Dieses Verhalten beweist, daß das Salz nicht als Doppelsalz einer Platinbase zu betrachten ist. Aus der klaren gelben Flüssigkeit, woraus sich die körnigen Krystalle abgeschieden, setzt sich allmählig ein weißer Niederschlag ab, der wahrscheinlich eine solche Verbindung ist. — Quecksilberchlorür wird durch Platinchlorid unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt; die Lösung liefert durch Verdampfen zuerst Krystalle von Quecksilberchlorid und zuletzt eine

dunkelbraune, nicht krystallinische zerfließliche Masse, aus welcher keine bestimmte Verbindung erhalten wurde.

P. F. Cleve (1) ist bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Salzen der ersten Reiset'schen und der Gros'schen Base, und über die Constitution dieser Basen zu dem Resultat gekommen, daß in beiden dasselbe Radical anzunehmen ist. Das Oxyd von Reiset's erster Base (*Diplatosamin* nach Gerhardt) ist $Pt_2(NH_3)_4O_2$, das in den Gros'schen Salzen $Pt_2(NH_3)_4O_4$ (entsprechend Gerhardt's Diplatinamin). Das erstere läßt sich als Platinamid-Ammoniumoxyd $Pt_2(NH_3)_2 \cdot 2NH_4O$ betrachten, in welchem die basischen Eigenschaften von dem Ammonium abhängen, das Oxyd der Gros'schen Salze als $O_2Pt_2(NH_3)_2 \cdot 2NH_4O$, in welcher Gruppierung auch der Paarling mit chemischer Function auftritt (2).

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Salze der ersten Reiset'schen Base. Cleve legt den von ihm untersuchten Salzen die folgenden Formeln bei :

- 1) Chlorür $Pt_2, 4NH_3, Cl_2 + 2HO.$
- 2) Grünes Salz von Magnus $\left\{ \begin{array}{l} Pt_2, 4NH_3, Cl_2 + 2PtCl. \\ \end{array} \right.$
- 3) Bromür $Pt_2, 4NH_3, Br_2 + 3HO.$
- 4) Neutrales Sulfat $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2SO_2.$
- 5) Saures Sulfat $\left\{ \begin{array}{l} a. Pt_2, 4NH_3, O_2, 2SO_2 + 4[Pt_2, 4NH_3, O_2, 4SO_2, 2HO] + 8HO. \\ b. 2[Pt_2, 4NH_3, O_2, 2SO_2] + [Pt_2, 4NH_3, O_2, 4SO_2, 2HO] + 2HO. \end{array} \right.$
- 6) Nitrat $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2NO_2.$
- 7) Chromat $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2CrO_2.$
- 8) Sulfid $3[Pt_2, 4NH_3, O_2, 2SO_2] + 2[PtO, SO_2] + 4HO.$
- 9) Phosphat $2[Pt_2, 4NH_3, O_2, HOPO_3] + 5HO.$
- 10) Essigs. Salz $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2C_2H_3O_2 + 2HO.$
- 11) Benzoes. Salz $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2C_6H_5O_2.$
- 12) Pikrins. Salz $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2C_{12}H_5(NO_2)_3O.$

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 12; Zeitschr. Chem. 1867, 228; Chem. Centr. 1867, 945; die ausführliche Abhandlung findet sich in Acta societatis scientiarum Upsaliensis, 1866; das auf die Brom- und Jodverbindungen der Gros'schen Base Bezügliche auch J. pr. Chem. C, 22, im Auszug aus Oefvers. af Acad. Förhandlingar XXII, 487. — (2) Vgl. bezüglich der bisherigen Ansichten über die Constitution dieser Basen besonders Jahresber. f. 1856, 413.

Ammoniak-
liche Platin-
verbindun-
gen.

- 13) { a. Neutr. weins. Salz $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{HO}$.
 b. Saures „ „ $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_2, 2\text{HO}, 2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10}$.
 14) { a. Neutr. oxals. Salz $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_2, \text{C}_4\text{O}_6$.
 b. Saures „ „ $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_2, 2\text{HO}, 2\text{C}_4\text{O}_6$.

Die von Reiset beschriebenen beiden Platinchlorid-doppelsalze des Chlorids Seiner ersten Base enthalten nach Cleve kein Platinchlorid. Das rothbraune Doppelsalz (nach Reiset = $\text{Pt}, 2\text{NH}_3, \text{Cl} + \text{PtCl}_2$) wird durch salpeters. Silber unter Fällung von Chlorsilber, mit welchem Platinchlortür verbunden bleibt, zersetzt; zugleich entsteht ein schwerlösliches Salz, welches das Raewsky'sche Salz (Monochlorobiazotat der folgenden Reihe) zu sein scheint. Cleve drückt daher die Zusammensetzung des Doppelsalzes durch die Formel $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_4 + 2\text{PtCl}$ aus, nach welcher es den Salzen der Gros'schen Base zuzurechnen ist. Das grüne Doppelchlorid (nach Reiset $2(\text{Pt}, 2\text{NH}_3, \text{Cl} + \text{PtCl}_2)$) ist dagegen, wenn es aus verdünnten siedenden Lösungen gefällt wird, mit dem Salz von Magnus identisch; die Mutterlauge und Waschwasser scheiden in diesem Fall ein krystallinisches weißes Pulver (wahrscheinlich das Chlortür der Gros'schen Base) ab. In dem mit sehr concentrirten Lösungen dargestellten Niederschlag, der die von Reiset angegebene Zusammensetzung hat, bleiben beide gemengt.

Das Magnus'sche grüne Salz stellte Cleve dar durch Fällen einer kochenden Lösung von Platinchlortür mit überschüssigem Ammoniak und reinigte es durch Kochen mit Ammoniak und dann mit Salzsäure. Trägt man das so gereinigte Salz in eine Lösung von salpeters. Silber ein und erhitzt zum Sieden, so entsteht ein rother käsiger Niederschlag, der durch Salzsäure unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung einer rothen Lösung von Platinchlortür zerlegt wird. Die Flüssigkeit, woraus dieser Niederschlag sich abgeschieden hatte, liefert durch Verdunstung und Abkühlung ein salpeters. Salz der Reiset'schen Base; das Salz von Magnus ist daher ein Doppelsalz des Chlortürs dieser Base mit Platinchlortür. Das Bromtür wird durch

Zersetzung des schwefels. Salzes mit Brombaryum erhalten. Es krystallisirt in farblosen flachen Prismen, verliert bei 100° sein Krystallwasser und löst sich leicht in Wasser. *Schwefels. Salze.* Läßt man nach der Methode von Peyrone (1) Schwefelsäure auf das Chlortür einwirken, so erhält man das in Schuppen krystallisirende saure Salz [5 a], welches sich beim Auflösen in Wasser zersetzt und daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann (die oben gegebene Formel ist aus diesem Grunde unsicher). In kochendem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, liefert es nach dem Erkalten schwer lösliche Krystalle des neutralen Salzes [4]. Das letztere verbindet sich mit Brom und Jod zu Salzen, welche denen der Gros'schen Base entsprechen. Durch salpetrige Säure wird es in ein indigblaues Salz (2) von der Formel $Pt_2, 4NH_3, O_4, 2NO_2, 2NO$ verwandelt (vgl. S. 327). Das zweite saure Salz [5 b] wurde zufällig bei dem Versuch, den Alaun der Reiset'schen Base darzustellen, erhalten; es krystallisirt in farblosen Prismen. Das *salpeters. Salz* verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod zu Salzen der Gros'schen Reihe; durch Behandlung mit Salpetersäure geht es in das basisch-salpeters. Salz, $Pt_2, 4NH_3, O_4, 3NO_2 + HO$, der Gros'schen Base über. Untersalpetersäure scheidet aus seiner Lösung einen in indigblauen Nadeln krystallisirten Körper, wahrscheinlich die bei dem schwefels. Salz angeführte Verbindung ab. Das *chroms. Salz* wird aus der Lösung des Chlortürs durch neutrales chroms. Kali als fast unlösliches citrongelbes Pulver gefällt. Das *schweflign. Salz* scheidet sich bei dem Vermischen concentrirter Lösungen des Chlortürs und sauren schweflign. Natrons in farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $2[PtO, SO_2] 3NH_3 + HO$ ab. Es ist in Salzsäure löslich und diese Lösung giebt mit Platinchlortür einen grünen Niederschlag, auf welches Verhalten

Ammoniak-
liche Platin-
verbindun-
gen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LI, 17. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1866, 273.

Ammoniak-
alische Platin-
verbindun-
gen.

Cleve die unter [8] gegebene Formel stützt. Das *phosphors. Salz* wird durch Doppelzersetzung aus dem Chlortür durch phosphors. Ammoniak erhalten und durch Alkohol gefällt; es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen abgeplatteten Prismen. Mit phosphors. Ammoniak scheint es sich zu verbinden. Mit Brom behandelt liefert es drei Salze: das *Bromür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_4$; neutrales *einfach gebromtes phosphors. Salz*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrO}_3, \text{PO}_5 + 4\text{HO}$ und *saures zweifach-gebromtes phosphors. Salz*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_2\text{O}_3, 4\text{HO}, 2\text{PO}_5 + 4\text{HO}$, nach ihrer Zusammensetzung sämmtlich der Gros'schen Reihe angehörend. Das in farblosen flachen Prismen krystallisirende, leicht lösliche *essigs. Salz* wird durch Doppelzersetzung aus dem Chlortür und essigs. Silber erhalten; das dünne Blättchen bildende *benzoës. Salz* eben so aus dem Chlortür durch Zusatz von benzoës. Ammoniak und das sehr schwer lösliche goldgelbe *pikrins. Salz* durch Zusatz von Pikrinsäure. Auch das neutrale *weins. Salz* entsteht bei dem Vermischen des Chlortürs mit weins. Ammoniak, das *saure* auf Zusatz von Weinsäure. Beide sind krystallisirbar; das neutrale Salz ist leicht löslich, die feinen Nadeln des sauren Salzes nur in kochendem Wasser. In derselben Weise werden die in farblosen Nadeln krystallisirenden *oxals. Salze* erhalten.

Von den *Salzen der Base von Gros* untersuchte Cleve die folgenden. 1) Das *Bromür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_4$, wird aus der Lösung des neutralen bibromsalpeters. Salzes durch Bromammonium als schwer lösliches orangegelbes krystallinisches Pulver gefällt. Mit einer Lösung von salpeters. Silber gekocht bildet es einen Niederschlag von Bromsilber, und aus dem erkaltenden Filtrat scheiden sich gelbe schwerlösliche Krystalle, wahrscheinlich des einfach-gebromten basisch-salpeters. Salzes aus. 2) Ein *Doppelsalz des Chlortürs mit Platinchlorür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_4 + 2\text{PtCl}$, bildet sich, wenn das bichlorsalpeters. Salz in Lösung mit Platinchlorür-Chlorkalium, oder das Chlortür der Reiset'schen Base mit überschüssigem Platinchlorid behandelt wird (vgl. S.

322). 3) Das *Platinchlorid-Doppelsalz*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_4 + 2\text{PtCl}_2$, wird aus der Lösung des bichlorsalpeters. Salzes durch Natriumplatinchlorid gefällt. 4) Auch das *Jodür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{J}_4$, wird aus der Lösung desselben salpeters. Salzes durch überschüssiges Jodkalium als wasserfreies Pulver von der Farbe des Graphits abgeschieden. Durch überschüssiges Ammoniak wird es in einen gelben krystallinischen Niederschlag von der empirischen Formel $\text{Pt}_2, 3\text{NH}_3, \text{NH}_4, \text{J}_2 + \text{HO}$ verwandelt. 5) Das in gleicher Weise zu erhaltende *Ferrocyanür* bildet einen violetten, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag von der empirischen Formel $\text{KC}_y, 2\text{FeC}_y + \text{Pt}_2, 6\text{NH}_3\text{C}_y\text{O}_3$. Die braune Mutterlauge entwickelt beim Erwärmen Ammoniak und bildet einen farblosen krystallinischen Niederschlag, welcher aus dem Platindoppelcyanür der ersten Reiset'schen Base, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{C}_y_2 + 2\text{PtC}_y$, besteht. 6) *Doppelsalze von Bromür und Chlorür*. Läßt man Chlorammonium auf das neutrale bibromsalpeters. Salz [20, c], oder Bromammonium auf das neutrale bichlorsalpeters. Salz [19, c] einwirken, so erhält man gelbe krystallinische Niederschläge, deren Zusammensetzung in beiden Fällen der Formel $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2\text{Br}_2$, oder der wahrscheinlicheren $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_4 + \text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_4$ entspricht. Mit Salzsäure geben sie Producte, in welchen das Brom mehr oder weniger durch Chlor ersetzt ist; salpeters. Silber fällt ein Gemenge von Chlor- und Bromsilber, die Lösung enthält dann die beiden Salze $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrO}_3, \text{HO}, 2\text{NO}_5$ und $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, \text{HO}, 2\text{NO}_5$. *Bromotrichlorür* wird aus der Lösung des basischen monobromsalpeters. Salzes [20, b] durch Salzsäure als gelbes nicht krystallinisches Pulver von der Formel $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrCl}_3$ gefällt. Die Doppelsalze des Chlortürs und Jodürs scheinen keine constante Zusammensetzung zu haben. 7) *Chlorosulfocyanür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2(\text{CyS})_2 + 3\text{HO} (?)$, wird durch Schwefelcyanammonium aus der Lösung des salpeters. Salzes [19, c] als krystallinisches orangefarbenes Pulver gefällt. 8) *Basisches Chlorür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_3, \text{HO}_2$, scheidet

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Ammoniak-
liche Platin-
verbindun-
gen.

sich als weißer krystallinischer Niederschlag bei dem Vermischen der Lösung des basischen monochlorsalpeters. Salzes [19, b] mit Chlorammonium ab; in analoger Weise wird 9) das *basische Bromür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_3, \text{HO}_2$, erhalten. 10) *Basisches Chlorobromür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClBr}_2, \text{HO}_2$, wird durch Chlorammonium aus der Lösung des monobromsalpeters. Salzes, *basisches Bromochlorür*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrCl}_2, \text{HO}_2$ durch Bromammonium aus der Lösung des monochlorsalpeters. Salzes gefällt; beide Verbindungen sind krystallinische Niederschläge. 11) *Das neutrale Sulfat*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_4, 4\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ wird als weißes amorphes Pulver durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf das basisch-salpeters. Salz [17] erhalten. 12) Versetzt man eine heiße Lösung des bromschwefels. Salzes [15] mit schwefels. Silber, so wird Bromsilber gefällt und aus der farblosen Lösung krystallisiert *basisch-schwefels. Salz*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_3, \text{HO}, 3\text{SO}_3 + 3\text{HO}$, in farblosen flachen Prismen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird durch Chlorbaryum nur etwa $\frac{1}{3}$ der Schwefelsäure gefällt. 13) *Bichlorobisulfat* (Gros'sches Salz), $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2\text{O}_2, 2\text{SO}_3$, wird durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer heißen Lösung des salpeters. Salzes [19, c] als weißes schweres krystallinisches Pulver abgeschieden und ist in dieser Form wasserfrei. Aus kalten Lösungen erhält man es in den bekannten wasserhaltigen Nadeln. 14) Zersetzt man das monochlorkohlens. Salz [23, e] mit verdünnter Schwefelsäure, so krystallisiert aus der verdampften Lösung *Monochlorotrisulfat*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, 3\text{SO}_3 + x\text{HO}$, in dünnen biegsamen Prismen (1). 15) *Bromosulfat*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_2\text{O}_2, 2\text{SO}_3$, wird durch tropfenweisen Zusatz von Brom zu einer Lösung des schwefels. Salzes von Reiset als citrongelbes, krystallinisches, sehr schwerlösliches Pulver gefällt. Durch Einwirkung von schwefels. Silber liefert es das unter [12] angeführte

(1) Das Salz ließ sich von anhängender Schwefelsäure nicht vollständig befreien.

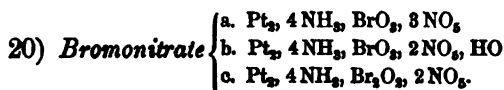
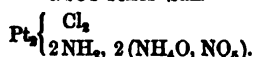
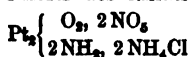
basische Salz. 16) *Jodosulfat*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{J}_2\text{O}_2, 2\text{SO}_2$, entsteht bei der Einwirkung von Jod auf das schwefels. Salz der Reiset'schen Base und bildet ein dunkelbraunes krystallinisches, sehr schwerlösliches Pulver. 17) *Nätrat*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_4, 3\text{NO}_5 + \text{HO}$ (Sesquiazotat von Gerhardt), entsteht aus dem salpeters. Salz von Reiset durch Einwirkung von Salpetersäure (S. 323) oder durch salpeters. Silber aus dem Jodonitrat. Das neutrale Salz mit 4 Aeq. Säure liefs sich nicht erhalten. 18) *Nitrites salpeters. Salz*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_4, 2\text{NO}_3, 2\text{NO}_5$, entsteht aus dem schwefels. Salz der Reiset'schen Base durch Einleiten salpetriger Dämpfe (S. 323) und krystallisirt in gut ausgebildeten indigblauen Octaëdern, die sich in Wasser unter Zersetzung und Entwicklung salpetrigs. Dämpfe lösen. 19) *Chloronitrate*. a. *Neutrales Monochloronitrat*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, 3\text{NO}_6$, wird beim Eingießen einer kochend gesättigten Lösung des Raewsky'schen Salzes in überschüssige Salpetersäure als krystallinisches weisses Pulver gefällt, durch Wasser aber wieder in das basische Salz b verwandelt. b. *Basisches Monochloronitrat* (Raewsky's Salz), $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, \text{HO}, 2\text{NO}_6$, entsteht durch die Einwirkung von salpeters. Silber auf das salpeters. Salz von Gros. Es ist ein weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die Lösung wird durch salpeters. Silber nur nach mehrstündigem Kochen mit demselben gefällt. c. *Neutrales Bichloronitrat* (salpeters. Salz von Gros), $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2\text{O}_2, 2\text{NO}_6$, entsteht aus dem salpeters. Salz der Reiset'schen Base durch Einwirkung von Chlor und stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem aus dem Magnus'schen Salz durch Salpetersäure gebildeten überein. Aus der Lösung wird durch salpeters. Silber nur in der Siedehitze die Hälfte des Chlors gefällt und die durch Ammoniak, durch kohlen. und phosphors. Natron entstehenden Niederschläge enthalten nur 1 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Platin. Cleve schliesst hieraus, daß die beiden Aeq. Chlor im Salz nicht mit derselben Stärke und

Ammoniak-
alische Platin-
verbindun-
gen.

dafs sie nicht an Ammonium gebunden sind. Wässerige schweflige Säure erzeugt in der Lösung einen Niederschlag von der Formel $Pt_2, 4NH_3, O_4, 4SO_2 + 4HO$, welcher durch Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure in das schwefels. Salz von Reiset verwandelt wird. Ueberschüssiges Jodkalium fällt aus der Lösung das Jodür $Pt_2, 4NH_3, J_4$. d. Das *Chlortür des Nitrats*, $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2NO_5, Cl_2 + 2HO$, bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine kochende Lösung des basisch-salpeters. Salzes von Gerhardt [17] und scheidet sich als weisses, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver ab. Die wässerige Lösung liefert beim Verdunsten voluminöse Krystalle mit 2 Aeq. Wasser, welche bei 100^0 entwässert werden. Vom Gros'schen salpeters. Salz, mit welchem diese Verbindung isomer ist, unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten. Salpeters. Silber fällt den ganzen Chlorgehalt, Chlorammonium giebt keinen Niederschlag, neutrales chroms. Kali eine chlorfreie, salpetersäurehaltige Verbindung. Mit Platinchlorid verbindet sich das Nitratchlortür zu einem in orange-farbenen mikroskopischen Nadeln krystallisirenden *Doppelsalz*, $[Pt_2, 4NH_3, O_2, 2NO_5, Cl_2] + 2PtCl_2 + 4HO$. Die Constitution dieser beiden isomeren Verbindungen drückt Cleve durch die folgenden Formeln aus :

Chlortür des Nitrats

Gros'sches Salz



Das Salz c wird durch Einwirkung von Brom auf das salpeters. Salz von Reiset erhalten und krystallisirt in flachen citrongelben, in Wasser löslichen Prismen. Versetzt man dieses Salz in kochender Lösung mit einer äquivalenten Menge von salpeters. Silber, so wird die Hälfte des Broms gefällt und aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das blaßgelbe, körnige, schwerlösliche Salz b. Das Salz a scheidet sich, wenn die kochende Lösung des Salzes b in

Salpetersäure gegossen wird, als krystallinisches orange-farbiges Pulver ab; es wird durch Wasser zersetzt. 21) *Jodonitrat*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{J}_2\text{O}_3, 2\text{NO}_5$, durch directe Verbindung von Jod mit dem salpeters. Salz der Reiset'schem Base zu erhalten, krystallisirt in schwarzbraunen Krystallen von der Form des Gros'schen Salzes. Durch salpeters. Silber wird es in der Siedehitze unter Bildung des basisch-salpeters. Salzes [17] zersetzt; metallisches Quecksilber entzieht ihm das Jod, die farblose Lösung scheint alsdann das salpeters. Salz der Reiset'schen Base zu enthalten. Ammoniak fällt aus seiner Lösung ein schmutziggelbes, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Pulver von der Formel $\text{Pt}_2, 3\text{NH}_3, \text{NH}_4, \text{ONO}_5 + \text{HO}$. 22) Löst man das Monochloronitrat oder Monobromonitrat in concentrirter Schwefelsäure und gießt diese Lösung in Wasser, so erhält man das *chlorosalpeterschwefelsaure Salz*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, \text{NO}_5, 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$, oder das *bromosalpeterschwefelsaure*, $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrO}_3, \text{NO}_5, 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$. Das erstere ist weiß, das letztere gelb. 23) *Kohlensäure Salze*. a. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_4, \text{NO}_5, 3\text{CO}_2$ (?), entsteht durch Doppelzersetzung des basisch-salpeters. Salzes [17] mit anderthalb-kohlens. Ammoniak; krystallinisches weißes Pulver. b) $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_2\text{O}, 3\text{CO}_2 + 4\text{HO}$ (?), in gleicher Weise aus dem neutralen bibromsalpeters. Salz; krystallinisches gelbes Pulver. c. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2\text{O}_2, 2\text{NO}_5 + 2(\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, 3\text{CO}_2)$, wird durch Zusammengießen kochender Lösungen des salpeters. Salzes von Gros und von kohlens. Ammoniak als krystallinischer weißer Niederschlag erhalten, und liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure, worin es löslich ist, das Salz von Raewsky [19, b] und das Salz von Gros [19, c]. d. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrO}_3, 3\text{CO}_2 + \text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_2\text{O}_3, 2\text{NO}_5$, wird durch tropfenweisen Zusatz von kohlens. Natron zu einer kochenden Lösung des Bromnitrats, bis der Niederschlag bleibend wird, Filtriren und Verdampfen als gelbes krystallinisches Pulver erhalten. e. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, 2\text{CO}_2, \text{HO} + 2\text{HO}$, wird durch überschüssiges kohlens.

Ammoniak-
linische Platin-
verbindun-
gen.

Ammoniak-
reiche Platin-
verbindun-
gen.

Natron aus der Lösung des Gros'schen Salzes [19, c] gefällt und ist gut krystallisirbar. 24) *Oxals. Salze* werden durch Doppelzersetzung aus den Chloro- und Bromonitraten und oxals. Ammoniak erhalten; sie sind gelbe oder weisse, in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische Pulver. Cleve hat die folgenden dargestellt, von welchen a und c bereits bekannt sind :

- a. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2\text{O}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3$
- b. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_2\text{O}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3$
- c. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3, \text{HO}$
- d. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrO}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3, \text{HO}$.

25) *Reine chroms. Salze* konnte Cleve nicht erhalten. Durch Einwirkung des neutralen oder zweifach-chroms. Kali's auf die entsprechenden salpeters. Salze stellte Er die folgenden Doppelverbindungen dar, welche sämmtlich gelb bis orangeroth und schwer löslich, aber krystallisirbar sind :

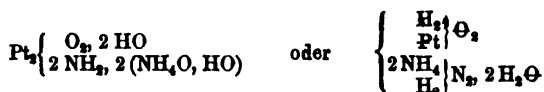
- | | | |
|---|---|---|
| Neutrale Salze | { | a. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_3, 2\text{NO}_3, 2\text{CrO}_3$ |
| | | b. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2\text{O}_3, 2\text{CrO}_3$ |
| Saure Salze | { | c. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_3, 2\text{NO}_3, 4\text{CrO}_3$ |
| | | d. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, 4\text{CrO}_3$ |
| | | e. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Cl}_2\text{O}_3, 4\text{CrO}_3$ |
| | | f. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_2\text{O}_3, 4\text{CrO}_3$ |
| Basisches Salz g. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, 2\text{CrO}_3, \text{HO}$. | | |

26) Auch *einfache phosphors. Salze* liessen sich nicht darstellen. Cleve erhielt die folgenden Verbindungen :

- | | | |
|------------------------------------|----|--|
| Neutrale dreibasische
Phosphate | { | a. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_3, \text{NO}_3, \text{PO}_5 + 2\text{HO}$ |
| | | b. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{ClO}_3, \text{PO}_5 + 4\text{HO}$ |
| | | c. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{BrO}_3, \text{PO}_5 + 4\text{HO}$ |
| Saures Phosphat | | d. $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{Br}_2\text{O}_3, 4\text{HO}, 2\text{PO}_5 + 4\text{HO}$ |
| Basisches Pyrophosphat | e. | $\text{Pt}_2, 4\text{NH}_3, \text{O}_3, \text{HO}, \text{NO}_3, \text{PO}_5 + \text{HO}$. |

a und e sind aus dem basisch-salpeters. Salz [17] durch gewöhnliches oder pyrophosphors. Natron erhalten; b und c aus dem Chlortür oder salpeters. Salz von Gros durch gewöhnliches phosphors. Natron; sie sind sämmtlich krystallinische schwerlösliche Pulver. d entsteht durch Einwirkung von Brom auf das phosphors. Salz der Reiset'schen Base; es ist ziemlich löslich und krystallisirt leicht in citrongelben flachen Prismen. — Aus allen diesen That-sachen zieht Cleve den schon oben angeführten Schluss,

dafs die Gros'sche Base zwei Aeq. Platin enthält und dafs, da sie durch Oxydation aus der ersten Reiset'schen Base entsteht, wie diese sich durch Reduction der Gros'schen Salze bildet, beide dasselbe Radical $Pt, 4NH_3$ enthalten müssen. Die Bildung des Jodürs [4] und des Nitrats [17] aus dem Bichloronitrat [19 c] beweist ferner, dafs das Chlor nicht in dem Radical enthalten ist. Dem Verhalten der Gros'schen Base findet Cleve die Constitutionsformel :



am besten entsprechend, aus welcher sich sowohl die Nichtfällbarkeit des Chlors durch salpeters. Silber (sofern das Chlor mit dem Platin und nicht mit Ammonium verbunden ist), als die Existenz basischer Salze erklärt.

H. Croft (1) hat fragmentarische Notizen über einige Palladiumverbindungen mitgetheilt. *Kalium-Palladiumchlorid*, $KCl, PdCl_2$, wird am leichtesten durch Einleiten von Chlor in die concentrirte heisse Lösung des Palladiumchlorüddoppelsalzes dargestellt, aus welcher es fast vollständig gefällt wird. Bei mässigem Erhitzen färbt es sich schwarz, wird unter der Abkühlung aber wieder roth. Schwefelcyandoppelsalze des Palladiums lassen sich sowohl mit dem Chlorid als mit dem Chlorür nach dem von Buckton (2) für die Platinverbindungen angewandten Verfahren erhalten. Das *Palladiumsulfocyanid-Kalium* schiefst in grossen rubinrothen wasserfreien Krystallen an. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schmilzt in hoher Temperatur unter Zersetzung und wird durch Salpetersäure unter Abscheidung einer weissen schwefelfreien Verbindung oxydirt. Es fällt die Lösungen verschiedener Metallsalze. *Palladiumsulfocyanür-Kalium* krystallisirt in dunkelrothen Nadeln. *Pallad-*

Palla-
dium.
Verbindun-
gen des-
selben.

(1) Chem. News XVI, 53; J. pr. Chem. CIV, 64; Zeitschr. Chem. 1867, 671; Bull. soc. chim. [2] IX, 313. — (2) Jahresber. f. 1854, 389.

Palladium-
verbindun-
gen.

ammoniumcyanür wird aus der Lösung des Palladammoniumchlortürs durch Blausäure als krystallinisches weisses, in heissem Wasser lösliches Pulver gefällt; *Palladammoniumsulfür* durch Zusatz von schwachem Schwefelwasserstoffwasser oder verdünntem Schwefelammonium als rother Niederschlag von der Farbe des Schwefelantimons, rasch in schwarzbraunes Palladiumsulfür übergehend. *Palladammoniumsulfocyanür*, NH_4PdCyS , wird durch Einwirkung von Schwefelcyankalium auf Palladammoniumchlortür in röthlich-braunen Nadeln erhalten.

Organische Chemie.

M. A. Gaudin (1) machte weitere Mittheilung über die mechanische Structur chemischer Verbindungen, insbesondere über die Stellung und die Rolle des Wasserstoffs in Säuren. Allgemeines.

P. J. van Kerckhoff (2) entwickelte die Grundsätze einer Classification der organischen Radicale.

A. Baeyer (3) hat Betrachtungen über Condensationsproducte (in welchen mehrere Molecüle durch Kohlenstoff vereinigt sind) und Polymerieen (in welchen die Bindung mehrerer gleichartiger Molecüle durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff u. a. stattfindet) mitgetheilt und die Constitution einiger solcher Verbindungen erörtert. Die Bildung der Polymerieen entspricht nach Ihm der Aufnahme von Wasser durch die Anhydride, welche die Gruppe $G\Theta$ enthalten, oder von Ammoniak durch die Anamide (4),

(1) Compt. rend. LXV, 30; Instit. 1867, 210. — (2) Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, I, 63 (1846). — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 79; Chem. Centr. 1863, 465. — (4) Als Anamide bezeichnet Baeyer Verbindungen, welche aus Amidon durch Austritt von Ammoniak entstehen und den Anhydriden entsprechen :

Orthokohlensäure	$G(H\Theta)_4$	Kohlenstofftetramid	$G(NH_2)_4$
Erstes Anhydrid	$G(H\Theta)_3\Theta$	Erstes Anamid (Guanidin)	$G(NH_2)_3NH$
Zweites Anhydrid	$G\Theta_2$	Zweites Anamid (Cyanamid)	$\left\{ \begin{array}{l} G(NH)_2 \\ \text{oder} \\ GN(NH_2) \end{array} \right.$

welche die Gruppe $\text{G}(\text{NH})$ oder EN enthalten, indem gleichartige Gruppen die Rolle des Wassers oder des Ammoniaks spielen.

Oxydation
organischer
Verbindun-
gen.

Berthelot (1) ist bei dem Studium der oxydirenden Wirkungen der Uebermangansäure zu Resultaten gekommen, welche die von Péan de Saint-Gilles (2) und Truchot (3) erhaltenen erweitern und berichtigen. Nach Berthelot widersteht keine organische Substanz der andauernden Einwirkung dieses Oxydationsmittels und bei allen geht der Kohlenstoff in letzter Instanz wahrscheinlich in Kohlensäure über (Terpentinöl erfuhr diese vollständige Oxydation durch einjährige Behandlung mit sehr saurer, und Aceton mit alkalischer Uebermangansäurelösung). Allein die Leichtigkeit der Einwirkung ist bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden und eine gemäßigte Oxydation liefert, wie die durch Chromsäure, charakteristische intermediäre Producte. Von Einfluß auf die Natur dieser letzteren ist außer der Dauer der Behandlung und der Temperatur auch die Gegenwart von freier Säure oder freiem Alkali, nach Berthelot wesentlich nur insofern diese den ersten Producten Beständigkeit verleihen oder sie zum Zerfallen bringen (vgl. S. 337). Wendet man eine neutrale Lösung von übermangans. Kali an, so wird die Flüssigkeit, die wenigen von Truchot beschriebenen Fälle ausgenommen, durch den Vorgang selbst ebenfalls alkalisch oder sauer, wodurch der weitere Verlauf die von diesen Bedingungen abhängige Richtung erhält. — Berthelot's Versuche beziehen sich zunächst auf Säuren und Kohlenwasserstoffe.

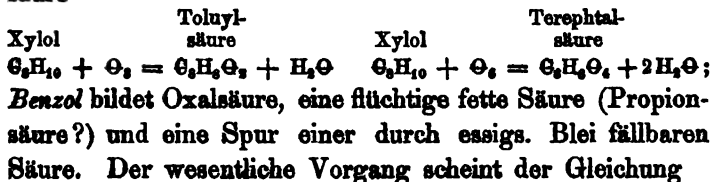
- (1) Das auf die Oxydation der Säuren Bezügliche Bull. soc. chim. [3] VIII, 390; Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 181; Chem. Centr. 1868, 305. — Das auf die Oxydation der Kohlenwasserstoffe (Synthese der Oxalsäurereihe) Bezügliche Compt. rend. LXIV, 36; N. Arch. ph. nat. XXVIII, 366; J. pharm. [4] V, 274; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 95; J. pr. Chem. OI, 278; Zeitschr. Chem. 1867, 109; Phil. Mag. [4] XXXIII, 462; Sill. Am. J. [2] XLV, 249; ausführlicher Bull. soc. chim. [2] VII, 124; Chem. Centr. 1867, 727. — (2) Jahresber. f. 1858, 584. — (3) Jahresber. f. 1866, 282.

Säuren. *Ameisensäure* wird durch übermangans. Kali sowohl in alkalischer Lösung (in der Kälte langsam) als in saurer in der Siedehitze zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Dieselben Producte liefert *Essigsäure* in der Siedehitze. Auf *neutrale essigs. Salze* wirkt übermangans. Kali in der Kälte kaum ein; in der Wärme bildet sich, besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, langsam Oxalsäure. Aus *Buttersäure* entsteht in der alkalischen Lösung in der Siedehitze wenig Bernsteinsäure, nebst Oxalsäure, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure. *Oxalsäure* wird nicht nur in saurer, sondern auch (wiewohl selbst in der Siedehitze nur langsam) in alkalischer Lösung zu Kohlensäure und Wasser oxydirt; *Bernsteinsäure* in alkalischer Lösung rascher zu Oxalsäure und schliesslich zu Kohlensäure. Berthelot nimmt hiernach an, dass die einbasischen fetten Säuren zunächst in zweibasische von gleicher Stufe übergehen, welche ihrerseits weiter oxydirt werden und deren Zersetzungs- oder Oxydationsproducte den Vorgang verhüllen. Bei der Essigsäure ist nach Ihm die Oxalsäure, bei der Buttersäure die Bernsteinsäure das normale und wesentliche Product.

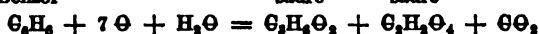
Kohlenwasserstoffe. Schüttelt man *Acetylen* mit einer stark alkalischen Lösung von übermangans. Kali, die man unter guter Abkühlung des Gefäßes nach und nach in kleinen Mengen zusetzt, so lange sie entfärbt wird, so enthält die filtrirte Flüssigkeit die Kalisalze der Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Die Oxalsäure betrachtet Berthelot als directes Oxydationsproduct ($C_2H_2 + O_4 = C_2H_2O_4$), die Ameisensäure und Kohlensäure als durch Spaltung aus ihr entstanden. In saurer Lösung bilden sich nur Ameisensäure und Kohlensäure. *Alhlylen* wird bei gewöhnlicher Temperatur durch die alkalische Uebermangansäurelösung zu Malonsäure oxydirt ($C_2H_4 + O_4 = C_2H_4O_4$). Secundär entstehen aus der Malonsäure Essigsäure und Kohlensäure, aus der Essigsäure Oxalsäure und aus dieser Kohlensäure und Ameisensäure. *Aethylen* liefert bei gleicher

Oxydation
organischer
Verbindun-
gen.

Behandlung eben so leicht wie Acetylen, wiewohl etwas langsamer Oxalsäure ($C_2H_4 + O_3 = C_2H_2O_4 + H_2O$), ferner Ameisensäure und Kohlensäure. *Propylen* giebt dieselben Producte wie *Allylen*, aber reichlichere Mengen von Malonsäure; aus *Amylen* scheint Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$, Bernsteinsäure, Malonsäure, Oxalsäure und einige der flüchtigen einbasischen Säuren zu entstehen. Berthelot nimmt an, daß in allen diesen Fällen die zweibasischen Säuren von derselben Kohlenstoffzahl wie der Kohlenwasserstoff die ersten und normalen Oxydationsproducte sind, aus welchen durch Spaltung und weitere Oxydation die übrigen hervorgehen. Er vermuthet, daß auch die höheren Glieder der Acetylenreihe nach der allgemeinen Gleichung $C_nH_{n-2} + 4O = C_nH_{n-2}O_4$, und die höheren Glieder der Aethylenreihe nach der Gleichung $C_nH_{2n} + 5O = C_nH_{2n-2}O_4 + H_2O$ in die entsprechenden zweibasischen Säuren übergehen, und daß hierdurch ein Verfahren zur Synthese aller dieser Säuren gegeben ist. — Die Hydrüre, C_nH_{2n+2} , werden durch übermangans. Kali in saurer und in alkalischer Lösung nur schwierig angegriffen. Einige Decigramm. von Hexylhydrür erforderten zur Oxydation eine fast zweimonatliche Behandlung und gaben als Product ein Gemenge fester Säuren, welches auch Capronsäure zu enthalten schien. Leichter erfolgt die Oxydation der Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-6} und zwar am besten in der angesäuerten Lösung (einige Grm. erfordern mehrtägige Behandlung). *Toluol* liefert Benzoëssäure und einen neutralen festen aromatischen Körper, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Aether und Kohlenwasserstoffen, aber keine Phtalsäure. *Xylol* giebt Toluylsäure und Terephtalsäure



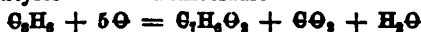
Benzol

Propion-
säureOxal-
säureOxydation
organischer
Verbindun-
gen.

zu entsprechen. *Styrol* wird nach der Gleichung

Styrol

Benzoesäure



zu Benzoesäure und Kohlensäure oxydirt; Phtalsäure entsteht dabei nicht. Noch leichter als die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe wird *Terpentinöl* angegriffen. 10 Th. des frisch rectificirten Oeles reduciren, mit 500 Th. Wasser geschüttelt in wenigen Stunden 28 Th. übermangans. Kali (dem Verhältniß $C_{10}H_{16} : O_4$) entsprechend), wenn das letztere allmählig zugesetzt und Temperaturerhöhung vermieden wird; die weitere Oxydation erfolgt dann auch in der Siedehitze nur langsam. Die Producte sind 1) eine Säure, die aus der verdampften wässerigen Lösung durch Mineralsäuren als harziger, in heißem Wasser leicht löslicher Körper gefällt wird; 2) eine geringe Menge einer neutralen flüchtigen Substanz, die bei der Destillation der wässerigen Mischung in kurzen Nadeln von Camphergeruch sublimirt und nach Berthelot's Vermuthung entweder wirklicher Campher, $C_{10}H_{16}O$, oder mit diesem isomer ist. — Berthelot bespricht noch eingehend den Einfluß, welchen bei Anwendung von reinem übermangans. Kali die Oxydationsproducte auf die Reaction der Flüssigkeit haben; Er geht zuletzt in Erörterungen darüber ein, daß die energische Wirkung der Uebermangansäure, welche sowohl die des freien Sauerstoffs als wahrscheinlich auch die der Chromsäure übertrifft, aus der großen Zersetzungswärme dieser Verbindung erklärt werden kann.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (1), welche sich mit demselben Gegenstande beschäftigen, besprechen in einer vorläufigen Notiz einige wesentliche Unterschiede im Verlauf der Oxydation durch übermangans. Kali, je

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 801; Zeitschr. Chem. 1867, 477; Chem. Centr. 1867, 910.

Oxydation
organischer
Verbindun-
gen.

nachdem diese in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung stattfindet. *Aethylalkohol* liefert mit übermangans. Kali und verdünnter Schwefelsäure Aldehyd und Essigsäure; bei Ausschluss der Schwefelsäure nur wenig Aldehyd und Essigsäure, dagegen Oxalsäure und andere Körper, in alkalischer Lösung endlich weder Aldehyd noch Essigsäure, sondern entweder Oxalsäure (in der Kälte), oder verschiedene andere Säuren (in der Wärme). Aus *Milchsäure* entstehen mit reinem übermangans. Kali Aldehyd, Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure. Bei Zusatz von Schwefelsäure tritt selbstverständlich keine Oxalsäure auf und in alkalischer Lösung wird weder Aldehyd noch Essigsäure gebildet. — Einfachere und bestimmtere Reactionen erwarten die genannten Chemiker von der Anwendung des mangans. Kali's. Sie machen darauf aufmerksam, dass manche Substanzen (Citronensäure) durch übermangans. Kali in alkalischer Lösung oxydirt werden, während sie auf mangans. Kali nicht einwirken.

Chapman und Smith (1) haben ferner gezeigt, dass das im vorjährigen Berichte S. 278 beschriebene Verfahren der beschränkten Oxydation organischer Substanzen nicht blos zur Nachweisung der in denselben enthaltenen Gruppen von Kohlenstoffverbindungen, sondern wegen der Präcision der Reactionen auch zur Bestimmung des Mengenverhältnisses dieser Gruppen geeignet ist. Es genügt hierzu 1) die Menge der gebildeten Kohlensäure, 2) die der entstandenen anderen Säuren oder flüchtigen neutralen Körper und 3) die zur Oxydation erforderliche Menge von Sauerstoff zu ermitteln. Die von Chapman und Smith zu diesem Zweck angewandten Methoden sind die folgenden. 1) Kohlensäure. Man bringt die zu oxydirende Substanz im Gewicht von 0,2 bis 0,5 Grm. in

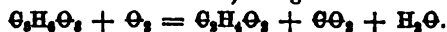
(1) Chem. Soc. J. [2] V, 178; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 308; J. pr. Chem. CI, 885; Chem. Centr. 1867, 753; Zeitschr. anal. Chem. VII, 118.

einen mit einer seitlich am Halse angelötheten Röhre versehenen Kolben, der zunächst mit einem Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat (welcher concentrirte Schwefelsäure zur Absorption der Dämpfe enthält) und sodann mit einem Kaliapparat und Kalirohr verbunden ist. In dem Stopfen des Kolbens ist eine mit Hahn versehene Kugelpipette befestigt, welche die erforderliche Menge der Bichromatlösung (100 Grm. zweifach-chroms. Kali und 125 Grm. concentrirte Schwefelsäure in 1000 CC.; — 150 CC. dieser Lösung genügen) enthält. Wenn das Gewicht der gefüllten Kaliapparate bestimmt ist, läßt man die Chromlösung in den Kolben fließen, erwärmt diese nach Verschluss der Pipette im Wasserbade und regelt unter sorgfältiger Abkühlung des Schwefelsäuregefäßes die Entwicklung der Kohlensäure und die Beendigung des Versuchs wie bei einer Verbrennungsanalyse. Weniger bequem ist es die Kohlensäure aus dem Verlust zu bestimmen. 2) Flüchtige Säuren oder neutrale Verbindungen. Man erhitzt die gewogene Substanz mit 10 procentiger Bichromatlösung in einer geschlossenen Röhre etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° , entleert den Inhalt in einen Kolben, behandelt ihn zur Reduction der noch vorhandenen Chromsäure mit Zink, destillirt hierauf unter wiederholtem Wasserzusatz mehreremale zur Trockne, sättigt die vereinigten Destillate mit kohlens. Baryt, verdampft die Lösung und bestimmt das Gewicht der bei 150° getrockneten Barytsalze. Ueber die Natur der Säure giebt die Bestimmung des Baryts und nach dessen Abscheidung die theilweise Sättigung und Destillation Aufschluss. Neutrale, in Wasser und Salzlösungen unlösliche flüchtige Substanzen können durch Destillation, Auffangen des Destillates in Kalilauge und Sättigen derselben mit Kohlensäure abgeschieden werden. 3) Zur Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs wird die oxydirte Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge zum Sieden erhitzt, der (auch nach sorgfältigem Auswaschen noch kalihaltige) Niederschlag von Chromoxyd getrocknet, gegläht,

Oxydation
organischer
Verbindun-
gen.

mit concentrirter Salzsäure und wenig Alkohol gekocht und nun nochmals durch Ammoniak gefällt. Da diese Methode schon wegen der Unsicherheit des Chromäquivalentes keine ganz genauen Resultate giebt, so empfiehlt Chapman in einer späteren Mittheilung (1) eine bekannte Menge von zweifach-chroms. Kali anzuwenden und den nach der Oxydation noch vorhandenen Ueberschuss von Chromsäure zu bestimmen. Man zersetzt von zwei gleichen Antheilen der Bichromatlösung den einen direct mit überschüssiger Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure und ermittelt die Kohlensäure in der angegebenen Weise, indem man die Flüssigkeit zuletzt zum Sieden erhitzt und einige Augenblicke darin unterhält (einige Fragmente von thönernen Pfeifenröhren verhindern das Stossen). Einen zweiten Antheil der Lösung lässt man auf ein bekanntes Gewicht der organischen Substanz einwirken und behandelt die Mischung dann in derselben Weise mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure (2). Der Unterschied der in den beiden Bestimmungen gefundenen Kohlensäuremengen entspricht dem von der organischen Substanz gebundenen Sauerstoff, welcher sich (da die Bildung von 88 Th. Kohlensäure aus Oxalsäure 16 Th. Sauerstoff erfordert) durch Multiplication mit $\frac{2}{11}$ daraus berechnet. Als Belege für die Brauchbarkeit und die Tragweite der Methode führen wir die folgenden von den genannten Chemikern erhaltenen Resultate an :

- 1) *Milchsäure* wird durch Chromsäure in der Weise oxydirt, daß $\frac{1}{2}$ des Kohlenstoffgehaltes in Kohlensäure, $\frac{2}{3}$ aber zuerst in Aldehyd (beim Erhitzen im Wasserbade) und dann in Essigsäure (beim Erhitzen unter Druck) übergehen:



(1) Chem. Soc. J. [2] V, 227; Zeitschr. Chem. 1867, 379; Chem. Contr. 1867, 761; Zeitschr. anal. Chem. VII, 125. — (2) Zur Absorption der Kohlensäure beschreibt Chapman in dieser Mittheilung einen etwas modificirten Apparat.

Milchs. Baryt ergab 7,76 und 7,69 pC. Kohlenstoff als Kohlen- säure und 80,64 pC. reinen essigs. Baryt.

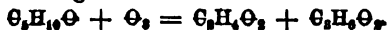
Oxydation
organischer
Verbindun-
gen.

	Gefunden	Berechnet
G in der Form von Carboxyl ($\text{GH}\Theta_2$)	7,72	7,62
G in der Acetylverbindung	15,21	15,24.

- 2) *Diäthoxalsäure*, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_8$, zerfällt nach Chapman und Smith bei der Oxydation zunächst in Kohlensäure und Propion, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$:
- $$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_8 + \Theta = \text{C}\Theta_2 + \text{C}_3\text{H}_{10}\Theta + \text{H}_2\Theta.$$

	Gefunden	Berechnet
G in der Form von Carboxyl	9,098	9,091
Propion	65,7	65,15.

- 3) *Propion* giebt bei der Oxydation im geschlossenen Rohr Propion- säure und Essigsäure :



	Gefunden	Berechnet
100 Th. Propion verbrauchten Sauerstoff	57,83 *)	55,8 Th.
und gaben essigs. und propions. Baryt	810,5	812,8 Th.
der Baryumgehalt dieser Mischung betrug	50,94	50,93 pC.

Diäthoxalsäure enthält demnach im Ganzen, in Uebereinstimmung mit der von Frankland und Duppa synthetisch aufgestellten Formel :

	Gefunden	Berechnet
G in der Form von Carboxyl	9,09	9,09 pC.
G in der Propylform	27,29	27,27 „
G in der Aethylform	18,20	18,18 „

*) Aus dem gefüllten Chromoxyd berechnet.

Die Bestimmung des zur Oxydation erforderlichen Sauer- stoffs ergab Chapman nach dem zweiten Verfahren noch die folgenden Resultate :

Es verbrauchten I. Buttersäureäther zur Bildung von Buttersäure und Essigsäure; II. Propion zur Bildung von Propionsäure und Essig- säure; III. Diäthoxalsäure zur Bildung von Kohlensäure, Propionsäure und Essigsäure, sämmtlich bei dem Erhitzen im geschlossenen Rohr mit einer 7 pC. zweifach-chroms. Kali enthaltenden schwefels. Lösung, an Sauerstoff :

	I.	II.	III.
Gefunden	27,71	55,90	48,66 pC.
Berechnet	27,58	55,81	48,48 „

Dafs endlich auch die Prüfung gemischter Substanzen auf demselben Wege ausführbar ist, zeigt Chapman durch die Oxydation eines mit Wasser und Alkohol verunreinigten Essigäthers.

Reduction
organischer
Verbindun-
gen.

Berthelot (1) hat durch umfassende Untersuchungen dargethan, daß die Jodwasserstoffsäure, deren Anwendung als Reductionsmittel in einzelnen Fällen bereits so wichtige Resultate geliefert hat, auf alle organischen Verbindungen mit Ausnahme der Hydrüre von der Formel C_nH_{2n+2} , bei genügend hoher Temperatur einwirkt und sie unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zerstört. Die Producte der Reaction variiren mit dem Verhältniß der angewendeten Jodwasserstoffsäure; bei erschöpfender Behandlung treten (neben Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak) nur Hydrüre auf, die in der Zahl der Kohlenstoffatome entweder der angewandten Substanz unmittelbar entsprechen, oder aus dieser durch Spaltung und Addition von Wasserstoff entstanden sind, und deren Zusammensetzung daher über die Constitution der Muttersubstanz immer Aufschluß giebt. — Berthelot's Verfahren besteht darin, die organische Substanz in einer geschlossenen Röhre 10 Stunden oder länger mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Jodwasserstoff (spec. Gew. 2,0) auf 275 bis 280° zu erhitzen, und zwar 1 Th. (1 Grm.) eines Alkohols oder einer fetten Säure mit 20 bis 30 Th., aromatische Verbindungen (0,5 Grm.) mit ihrem 80- bis 100fachen Gewicht und im Allgemeinen mit einem um so größeren Ueberschufs über die theoretische Menge, je ärmer die organische Verbindung an Wasserstoff ist. Wendet man den Jodwasserstoff in geringerer Menge an, so entstehen intermediäre Verbindungen. Um sämmtliche Producte der Reaction ihrer Menge nach bestimmen zu können, füllt man die (wegen des großen an 100 Atmosphären betragen-

(1) In kürzerer Fassung Compt. rend. LXIV, 710, 760, 786, 829 (Bull. soc. chim. [2] VII, 58; Sill. Am. J. [2] XLIII, 386, das auf die Fettkörper Bezügliche im Auszug); J. pharm. [4] V, 424; VI, 24, 259; J. pr. Chem. CIV, 801; Chem. Centr. 1867, 801, 1014; Zeitschr. Chem. 1867, 213, 310. Eine ausführlichere Darlegung dieser Untersuchungen hat Berthelot in Bull. soc. chim. [2] IX, 8, 91, 178, 265 begonnen.

den Druckes sehr stark zu wählende) ausgezogene Glasröhre mit Kohlensäure, gießt die gewogene Substanz und die wässrige Säure ein und schmilzt die Röhre zu, indem man den Hals zu einer kurzen und feinen Spitze auszieht. Nach beendigtem Erhitzen kühlt man das erkaltete Rohr noch in einer Kältemischung ab, um die Dampfspannung der flüssigen Kohlenwasserstoffe zu verringern, bringt es in die Wanne unter eine mit Quecksilber gefüllte Absorptionsröhre und bricht durch einen leichten Stoß an die Wandung derselben die Spitze ab. Die Gase strömen alsdann ruhig aus. Man entfernt die Röhre ohne sie umzukehren, erweitert ihre Oeffnung ein wenig, füllt sie mittelst einer Bürette mit Wasser, um das rückständige Gasvolum zu messen und läßt die aufschwimmenden Kohlenwasserstoffe durch einen feinen Heber abfließen; sie werden zur Entfernung einer Spur von Jod mit wässriger schwefliger Säure geschüttelt und nun rectificirt. Der wässrige Inhalt der Röhre dient dann zur Bestimmung des ausgeschiedenen Jodes. Zur Analyse der Gase entfernt man zunächst die Kohlensäure und den Jodwasserstoff durch eine feuchte Kalikugel, misst den Rückstand und unterwirft einen Theil desselben der Verbrennung im Eudiometer. Den Rest schüttelt man, nachdem man sich überzeugt hat, daß Brom und Schwefelsäure nicht darauf einwirken, mit einem gleichen Volum ausgekochten und bei Luftabschluß erkalteten absoluten Alkohols, misst die Volume, trennt den Alkohl durch eine Doyère'sche Pipette und entwickelt aus demselben durch Zusatz eines gleichen Volums ausgekochten Wassers den größten Theil des gelösten Gases. Die eudiometrische Analyse und die Prüfung seiner Löslichkeit geben über die Natur desselben Aufschluß (1). — Die wesentlichen Resultate von Berthelot's Untersuchung sind nun folgende.

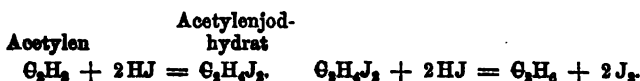
(1) 1 Vol. luftfreien absoluten Alkohols löst nach Berthelot:

Reduction
organischer
Verbindun-
gen.

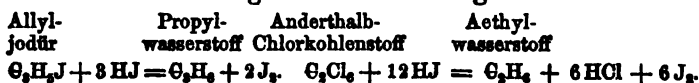
A. Fettkörper. 1) Die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} gehen schon in der Kälte, rascher bei 100° zunächst in die Jodtüre der entsprechenden einatomigen Alkoholradicale und hierauf in die Hydrtüre über :



2) Die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-2} verhalten sich ähnlich :



3) Auch die Chlor-, Brom- und Jodderivate werden selbstverständlich in gleicher Weise umgewandelt :



4) Die Homologe des Sumpfgases bleiben dagegen unverändert und bilden, wenn sie nicht für sich in höherer Temperatur zerfallen, die eigentlichen Endproducte. Bei hinreichendem Ueberschufs von Jodwasserstoff treten daher durch Chlor, Brom oder Jod absorbirbare Kohlenwasserstoffe niemals auf.

5) Alkohole gehen zunächst in das Jodür und dann in das Hydrür über; Aldehyde verhalten sich wie die Alkohole, in die sie zuerst verwandelt werden. Doch liefern sie neben dem normalen Hydrür noch kleine Mengen niederer Homologen. *Acetaldehyd* bildet Aethylwasserstoff und wenig Sumpfgas; *Aceton* vorwiegend Propylwasserstoff, nebst Aethyl- und Methylwasserstoff.

von Grubengas	Aethylwasserstoff	Propylwasserstoff	Butylwasserstoff
0,5	1,5	6	10 bis 15 Vol. je nach der Temperatur.

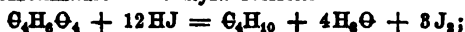
Schüttelt man das Gas zweimal mit seinem Volum Alkohol, so enthält der Rückstand weniger als 1 pC. der ursprünglichen Menge von Butylwasserstoff; nach dreimaligem Schütteln mit dem gleichen Volum Alkohol sind $\frac{100}{200}$ des Propylwasserstoffs und nach viermaligem Schütteln $\frac{99}{100}$ des Aethylwasserstoffs gelöst; der Rückstand enthält dann noch etwa $\frac{1}{6}$ des Grubengases.

6) Auch alle einbasischen und mehrbasischen Säuren dieser Gruppe werden unter den angegebenen Bedingungen, soferne sie nicht für sich zerfallen, zu Hydrüren von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome reducirt. *Ameisensäure* liefert daher (da Kohlenoxyd ebensowenig als Kohlensäure von Jodwasserstoff angegriffen wird) nur Kohlenoxyd und Wasser. *Essigsäure* bildet Aethylwasserstoff:



Buttersäure Butylwasserstoff. *Oxalsäure* zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. *Bernsteinsäure* giebt Butylwasserstoff:

Bernsteinsäure Butylwasserstoff

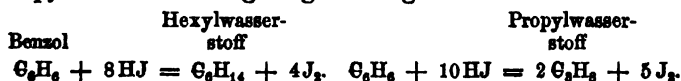


Tartronsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, bildet Aethylwasserstoff und Kohlensäure, indem sie zuerst in Malonsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, übergeht und diese in Essigsäure und Kohlensäure zerfällt.

Wendet man eine zur vollständigen Reduction der zweibasischen Säuren ungenügende Menge von Jodwasserstoff an, so gehen sie nach einer späteren vorläufigen Notiz von Berthelot (1) zu einem grossen Theil in die einbasische Säure von gleicher Stufe über. *Bernsteinsäure* giebt z. B. *Buttersäure* in reichlicher Menge: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 6\text{HJ} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$.

7) Zusammengesetzte Aether verhalten sich wie die Componenten, in die sie zunächst durch Aufnahme von Wasser zerfallen. *Ameisensäuremethylether* giebt z. B. Kohlenoxyd, Wasser und Methylwasserstoff.

B. Aromatische Verbindungen. *Benzol* geht durch 24 stündiges Erhitzen auf 280° mit 80 Th. der wässerigen Säure fast vollständig in Hexylwasserstoff (Siedep. 69°) über; gleichzeitig entsteht durch Spaltung des Benzols Propylwasserstoff in geringer Menge:



(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 455; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 376.

Reduction
organischer
Verbindun-
gen.

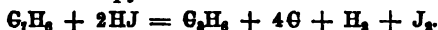
Mit 15 bis 20 Th. der Säure zerfällt es in Kohle und Propylwasserstoff :



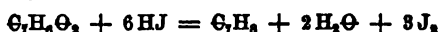
Mit 30 bis 40 Th. der Säure scheint sich neben Hexylwasserstoff zuerst auch Hexylen, C_6H_{12} , zu bilden, welches sich in schwerflüchtige Condensationsproducte umsetzt. — Die gechlorten Derivate des Benzols werden zuerst in Benzol zurückverwandelt und verhalten sich daher gegen überschüssige Säure wie dieses.

Phenol wird durch ungenügende Mengen von Säure (10 Th.) theilweise zu Benzol reducirt, theilweise unter Abscheidung von Kohle in Propylwasserstoff verwandelt; mit überschüssiger Säure giebt es dieselben Producte wie Benzol.

Toluol geht durch Erhitzen mit 80 Th. Säure vollständig in Heptylwasserstoff über, unter gleichzeitiger reichlicher Zersetzung von Jodwasserstoff; mit 20 Th. Säure erhitzt bildet es Propylwasserstoff und Kohle :

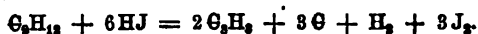


Benzoëssäure liefert mit 80 Th. Säure Heptylwasserstoff als normales Product und in Folge der Spaltung der Benzoëssäure in Benzol und Kohlensäure Hexylwasserstoff. Mit 20 Th. Säure entsteht Toluol :



und in geringer Menge auch Benzol und Kohlensäure.

Benzoylwasserstoff giebt mit 20 Th. Säure als normales Product Toluol, neben kleinen Mengen von Benzol und Xylol und vielleicht höheren Homologen. *Cumol*, C_9H_{12} , wird durch 80 Th. Säure in Nonylwasserstoff, C_9H_{20} , verwandelt, unter reichlicher Zersetzung des Jodwasserstoffs (auf 1 Mol. Cumol wurden $7\frac{1}{2}$ Mol. Jod abgeschieden). Mit 20 Th. Säure bildet sich Kohle und Propylwasserstoff :



Cymol, $C_{10}H_{14}$, geht durch überschüssige Säure in Decylwasserstoff, $C_{10}H_{22}$, über; *Xylol*, C_8H_{10} , wahrscheinlich in

Octylwasserstoff (das Product wurde nicht genauer untersucht).

C. Stickstoffhaltige Verbindungen liefern mit überschüssigem Jodwasserstoff erhitzt als wesentliche Producte Ammoniak und gesättigte Kohlenwasserstoffe. *Methylamin*, CH_5N , bildet Ammoniak und Methylwasserstoff; *Aethylamin*, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, bildet Ammoniak und Aethylwasserstoff; *Anilin*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, mit 20 Th. Säure : Ammoniak und Benzol; *Toluidin*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, mit 80 Th. Säure : Ammoniak und Heptylwasserstoff :



gleichzeitig wird ein grosser Theil des überschüssigen Jodwasserstoffs zersetzt.

Das isomere *Methylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}$, giebt unter denselben Bedingungen neben Ammoniak Methylwasserstoff und Hexylwasserstoff; *Aethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$, Aethylwasserstoff und Hexylwasserstoff; *Amylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{N}$, Amylwasserstoff und Hexylwasserstoff. Amide und Nitrile gehen durch Aufnahme von Wasser zuerst in die entsprechenden Ammoniaksalze über, worauf die Säure weiter verwandelt wird.

Cyan giebt mit wässriger Säure als Hauptproducte Ammoniak und Aethylwasserstoff ($[\text{CN}]_2 + 6\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{NH}_3$) nebst Oxalsäure und deren Zersetzungsproducten. Mit dem 12 fachen Volum gasförmigen Jodwasserstoffs während einer Stunde der Dunkelrothgluthhitze ausgesetzt (1), wurde das Cyan in Stickstoff und Kohlenstoff zerlegt, welcher letztere sich in graphitischen Schuppen ablagerte (2). *Blausäure* (Cyankalium) bildet beim Er-

(1) Um die Gase bei Ausschluss von Wasser und Quecksilber zu mischen, wurde eine dünnwandige, mit Cyan durch Verdrängung gefüllte und zugeschmolzene Glasröhre in ein weiteres starkes Glasrohr gebracht, welches ebenfalls durch Verdrängung mit Jodwasserstoff gefüllt und zugeschmolzen wurde. Die innere Röhre konnte dann zertrümmert werden.

— (2) Beim Erhitzen mit Jod werden die organischen Substanzen nach

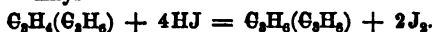
Reduction
organischer
Verbindun-
gen.

hitzen mit wässriger Säure Kohlenoxyd, Wasser und Ammoniak (aus dem zuerst gebildeten ameisens. Ammoniak). Erhitzt man trockenes Quecksilbercyanid mit gasförmigem Jodwasserstoff zur Dunkelrothgluth, so entsteht unter Abscheidung von wenig graphitischer Kohle Ammoniak und Methylwasserstoff, nach der Gleichung $\text{CNH} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{NH}_3$. Methylwasserstoff kann demnach synthetisch aus wasserfreier Blausäure erhalten werden.

Sublimirtes *Indigblau*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}\Theta$, wird durch das 80 fache Gewicht der wässrigen Säure vollständig zersetzt und liefert als normales Product Octylwasserstoff, C_8H_{18} , in größerer Menge aber Methyl- und Heptylwasserstoff (als Spaltungsproducte), nebst wenig eines schwarzen klebrigen Körpers. Unter ganz ähnlichen Erscheinungen wird auch *Eiweiß* zerlegt; unter den zahlreichen Producten findet sich Schwefelwasserstoff.

D. Die complexen Kohlenwasserstoffe, d. h. diejenigen, welche aus einem primären nicht durch Eintritt von Methyl, sondern von Aethyl oder anderen an der Stelle von Wasserstoff entstanden sind, zerfallen bei der Sättigung mit Wasserstoff theilweise in mehrere Gruppen. *Allyl*, C_6H_{10} , liefert mit 20 Th. der gesättigten wässrigen Jodwasserstoffsäure neben wenig Propylwasserstoff als Hauptproduct eine zwischen 60 und 65° siedende, mit Hexylwasserstoff wahrscheinlich nur isomere Verbindung C_6H_{14} , welche Berthelot als Dipropylhydrür $\text{C}_3\text{H}_6(\text{C}_3\text{H}_5)$ betrachtet, nach der Gleichung :

Allyl

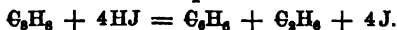


Diphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, bildet mit 80 Th. der Säure fast nur Hexylwasserstoff; mit 20 Th. Säure einerseits (zu $\frac{2}{3}$) Benzol, andererseits (zu $\frac{1}{3}$) Propylwasserstoff und Kohle :

Berthelot leicht und in viel niedrigerer Temperatur als beim Erhitzen für sich zersetzt.

Diphenyl Benzol Diphenyl Propylwasserstoff Reduction
 $C_6H_5(C_6H_5) + 2HJ = 2C_6H_6 + J_2$ $C_6H_5(C_6H_5) = 9C + C_2H_2 + H_2$ organischer
 Styrol, $C_8H_8 = C_6H_4(C_2H_4)$, liefert mit 80 Th. Säure Verbindun-
 gen.

behandelt als Hauptproduct den mit Octylwasserstoff isomeren Aethylhexylenwasserstoff $C_8H_{18}(C_2H_5)$ vom Siedepunkt 115 bis 120°, neben wenig Aethyl- und Hexylwasserstoff: $C_6H_6 + 10HJ = C_8H_{18} + 5J_2$. $C_6H_6 + 12HJ = C_8H_{14} + C_2H_6 + 6J_2$. Mit 20 Th. der Säure geht es zum größten Theil in Styrolwasserstoff, C_8H_{10} (Aethylphenyl?) über; Benzol, Aethylwasserstoff und ein schwerflüchtiger harziger Kohlenwasserstoff treten als Nebenproducte auf:



Aethylphenyl, $C_8H_{10} = C_6H_4(C_2H_5)$ und gebromtes Aethylphenyl geben mit 80 Th. Jodwasserstoff Octylhydrür oder den isomeren Aethylhexylenwasserstoff, C_8H_{18} , neben geringen Mengen von Aethylwasserstoff und Hexylwasserstoff.

Naphtalin, $C_{10}H_8$, kann die folgenden Verbindungen liefern:

Erstes Hydrür	$C_{10}H_{10}$	Aethylphenyl und Aethylwasserstoff
Zweites Hydrür	$C_{10}H_{12}$	$C_8H_{10} + C_2H_6$
Dikthylphenylen	$C_{10}H_{14}$	Aethylhexylenwasserstoff und Aethylwasserstoff $C_8H_{18} + C_2H_6$
Dikthylhexylenwasserstoff	$C_{10}H_{22}$	Benzol und Aethylwasserstoff
(Vgl. bei Naphtalin).		$C_6H_6 + C_2H_6$
		Hexylwasserstoff und Aethylwasserstoff $C_8H_{14} + 2C_2H_6$

Anthracen, $C_{14}H_{10}$, bildet a) mit 80 Th. Säure als Hauptproduct Tetradecylwasserstoff, $C_{14}H_{30}$, neben Heptyl- wasserstoff, Hexyl- und Aethylwasserstoff und einem über 360° siedenden Hydrür, vielleicht $C_{28}H_{58}$. b) Mit 20 Th. Säure vorwiegend Toluol, wenig Benzol und Aethylwasserstoff und geringe Mengen eines flüssigen, unter 260° siedenden Kohlenwasserstoffs, vielleicht Anthracenhydrür, $C_{14}H_{12}$.

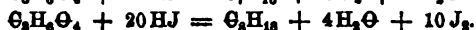
E. Von den an diese Kohlenwasserstoffe sich anschließenden Sauerstoffverbindungen geht Alizarin bei der Behandlung mit 20 Th. Säure in eine kohlige Masse über; durch 100 Th. Säure wird es allmählig vollständig in Hy-

Reduction
organischer
Verbindun-
gen.

drüre verwandelt, von welchen Hexadecylhydrür, $C_{16}H_{34}$ (Siedep. 270 bis 280°), ferner ein über 360° siedendes Hydrür, und in geringerer Menge auch Hexyl- und Aethylwasserstoff nachgewiesen wurden. Berthelot erklärt die Bildung dieser Verbindungen durch die Annahme, daß das Molecül des Alizarins sich zuerst polymerisire und dann nach der Aufnahme von Wasserstoff spalte.

Phthalsäure, $C_8H_6O_4$, bildet mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure Heptylwasserstoff C_7H_{16} (Siedep. 91 bis 93°) und in geringer Menge Octylwasserstoff C_8H_{18} (Siedep. zwischen 110 und 120°) nach den Gleichungen :

Phthalsäure



Die isomere *Terephthalsäure* bildet bei gleicher Behandlung Heptylhydrür als einziges Product.

F. Die polymeren Kohlenwasserstoffe, welche Berthelot nur kurz bespricht, gehen bei der Behandlung mit überschüssiger Säure zum Theil in gesättigte Kohlenwasserstoffe von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome über, zum Theil zerfallen sie unter Aufnahme von Wasserstoff. Berthelot untersuchte *Polyäthylen* (Weinöl), $C_{18}H_{32}$, gegen 280° siedend. Es bildet die Hydrüre $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{36}$, C_6H_{14} und C_2H_6 . Aehnliche Resultate geben die *Polypropylene* und *Polyamylene*.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, giebt Rutilwasserstoff $C_{20}H_{32}$ und Amylwasserstoff C_6H_{12} . Mit 20 Th. Säure entsteht zuerst ein Hydrür $C_{10}H_{18}$, zuletzt niedere Homologe des Sumpfgases und Xylol, C_8H_{10} .

G. Kohlenstoffreiche Materien.

Bitumen (aus Benzol durch Erhitzen entstehender schwarzer fester Kohlenwasserstoff) (1) wird beim Erhitzen mit 100 Th. Säure zum größten Theil in Hexylwasser-

(1) Jahresber. f. 1866, 542.

stoff und einen öligen schwerflüchtigen Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{38}$ oder $C_{24}H_{50}$, verwandelt.

Reduction
organischer
Verbindun-
gen.

Ulm, *Holz* und *Holzkohle* gehen mehr oder weniger vollständig in Homologe des Sumpfgases über, unter welchen $C_{12}H_{26}$, C_6H_{14} und ein öliger, nur in der Rothglühhitze flüchtiger Körper ($C_{24}H_{50}$?) vorwiegen. *Steinkohle* wird durch 100 Th. Säure etwa zu 60 pC. angegriffen und in ähnliche Kohlenwasserstoffe verwandelt; der Rückstand hat die Beschaffenheit eines Harzes. *Graphit* und die *im Chlorstrom geglühte Holzkohle* werden von Jodwasserstoff nicht verändert. Die in der Weisglühhitze mit Chlor behandelte Holzkohle (die als reiner Kohlenstoff betrachtet werden kann) löst sich aber bei 80° langsam in concentrirter Salpetersäure zu einer braunen extractiven Materie, welche sich gegen Jodwasserstoff ähnlich wie Holz verhält. Berthelot sieht hierin einen Fingerzeig für die Erklärung der Bildungsweise der Petrole. — Die Leichtigkeit, mit welcher Jodwasserstoff seinen Wasserstoff auf organische Substanzen überträgt, erklärt Berthelot durch thermochemische Betrachtungen (1). Bei der Bildung eines Molecüls Jodwasserstoff aus Joddampf und Wasserstoff werden ungefähr 1400 Wärmeeinheiten entwickelt, bei der Bildung eines Molecüls Bromwasserstoff dagegen 13200 und bei der des Chlorwasserstoffs 23800. Die freiwillige Zersetzung des Jodwasserstoffs beginnt daher auch schon bei der Temperatur der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche, und geringe Aenderungen im Zustande der vorhandenen Substanzen können durch Wärmeentwicklung den Anstoß zu weiterer Zersetzung liefern.

(1) Ausführlicher Bull. soc. chim. [2] IX, 104.

Cyanver-
bindun-
gen.
Cyan.

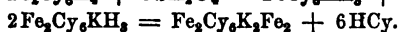
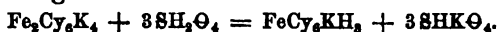
de Romilly (1) hat nachstehende Beobachtungen über Cyanbildung mitgetheilt, welche sich den früheren Angaben von Langlois (2) anschließen. Bringt man die Flamme von durch ammoniakhaltiges Wasser geleitetem Leuchtgas mit Kalilauge oder Kalkmilch in Berührung, so enthalten letztere schon nach wenig Minuten Cyanmetall. Richtet man die Flamme auf Kalilauge, in welcher feinzertheiltes Eisen suspendirt ist, so bildet sich Ferro- und Ferridcyankalium. Zur Bildung des Cyans ist indessen der Contact der Flamme mit der Lösung der Base nicht erforderlich, denn wenn man die Verbrennungsproducte der in einer langen Röhre brennenden Flamme durch Kalilauge oder Kalkmilch leitet, so findet sich darin nach kurzer Zeit ebenfalls reichlich Cyanmetall; mit Wasser entsteht Cyanammonium. Mit einer nicht leuchtenden Flamme bildet sich nur in dem Fall etwas Cyan, wenn durch rasche Abkühlung der Flamme mittelst der Lauge die Verbrennung zu einer unvollständigen wird. Wie das Leuchtgas verhalten sich unter denselben Bedingungen auch andere Kohlenwasserstoffe und fette Oele. — Romilly nimmt hiernach an, daß sich bei der Verbrennung eines Gemenges von Ammoniak und Leuchtgas in der Flamme selbst, wenn sie ruft, Cyanammonium erzeuge. — Langlois (3) bemerkt hierzu, daß auch Er die Bildung des Cyanammoniums mittelst feuchtem Ammoniak beobachtet habe, daß es aber zur Erzeugung von krystallisirtem Cyanammonium nothwendig sei, das Ammoniak zu trocknen.

Blausäure.

Nach Versuchen von A. Peltz (4) enthält das Destillat der Blätter und der Rinde junger Zweige von *Prunus Padus* etwas mehr Blausäure, als das über die frischen Blüten abgezogene Wasser.

(1) Compt. rend. LXV, 865; J. pharm. [5] VII, 183; Zeitschr. Chem. 1868, 220; J. pr. Chem. CIII, 382; Chem. Centr. 1868, 415; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 407. — (2) Berzelius' Jahresber. XXII, 84, und dieser Jahresber. f. 1858, 231. — (3) Compt. rend. LXV, 964; J. pharm. [5] VII, 186. — (4) Russische Zeitschr. Pharm. VI, 519.

Von einer Beobachtung ausgehend, wonach bei der Behandlung von Ferridcyankalium mit Salzsäure nicht reine Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern eine kaliumhaltige Verbindung, vielleicht $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{KH}_2$, erhalten wurde, glaubt Reindel (1) annehmen zu können, daß auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium eine analoge kaliumhaltige Ferrocyanwasserstoffsäure zuerst sich bilde. Für die Bildung der Blausäure giebt Er demnach die Gleichungen :

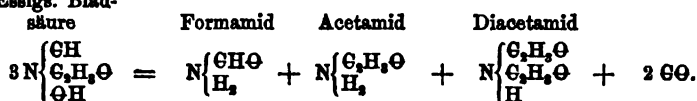


A. Gautier (2) hat jetzt auch die bis jetzt nicht bekannt gewesene Verbindung der Blausäure mit Salzsäure dargestellt. Wasserfreie, auf -10° abgekühlte Blausäure absorbiert ziemlich viel trockenes salzs. Gas, ohne jedoch unmittelbar eine bestimmte Verbindung damit zu bilden. Erwärmt man jedoch das Product in einem gut verschlossenen Kolben auf 35 bis 40° und läßt dann wieder erkalten, so erhitzt sich die Flüssigkeit plötzlich, indem sich *salzs. Blausäure*, GNH , ClH , als weiße krystallinische Masse abscheidet. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt um so leichter, je frischer die Blausäure dargestellt ist; in Dampfform scheinen beide Körper nicht auf einander einzuwirken. Die Verbindung wird, um sie rein zu erhalten, zuerst in dem offenen Kolben auf 40 bis 50° erwärmt, dann rasch an trockener Luft zerrieben und einige Minuten im leeren Raum derselben Temperatur ausgesetzt. Sie ist ein weißer krystallinischer Körper, geruchlos, salzig und sauer schmeckend, in Wasser, wasserfreiem Alkohol und Eisessig löslich, aber in jedem dieser Lösungsmittel sich rasch verändernd. Die ganz frisch bereitete wässrige Lösung

(1) J. pr. Chem. CII, 207; Zeitschr. Chem. 1868, 315. — (2) Compt. rend. LXV, 410; Bull. soc. chim. [2] VIII, 284; J. pharm. [4] VII, 122; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 118; Zeitschr. Chem. 1867, 657; Chem. Centr. 1868, 178.

Blausäure. der unter sorgfältigem Ausschluss von feuchter Luft dargestellten Verbindung verhält sich gegen Reagenspapiere neutral. Sie ist ganz unlöslich in Aether und sehr hygroskopisch; beim Erhitzen schmilzt sie theilweise und verflüchtigt sich ähnlich wie Salmiak, indem ein Theil unter Bildung von Producten zersetzt wird, welche nach Cyan und Salzsäure riechen. Im trockenen leeren Raum spaltet sie sich allmählig unter Verflüchtigung. Beim Auflösen in Wasser zerfällt sie sofort unter Wärmeentwicklung in Salmiak und Ameisensäure, aber gleichzeitig bildet sich auch etwas Salzsäure und Blausäure. Schwefelsäurehydrat entwickelt damit lediglich salzs. Gas, indem ein syrupartiger Körper entsteht, der sich der ursprünglichen salzs. Blausäure ähnlich verhält. In Eisessig löst sich die salzs. Blausäure anfänglich unter Temperaturerniedrigung, bei 50 bis 60° tritt jedoch eine lebhafte Reaction ein, indem unter Entwicklung von Salzsäure wahrscheinlich essigs. Blausäure entsteht, die aber nicht von der überschüssigen Essigsäure getrennt werden kann, da sie beim Erhitzen auf 150 bis 200° unter Bildung von Kohlenoxyd, Formamid und Acetamid zerfällt :

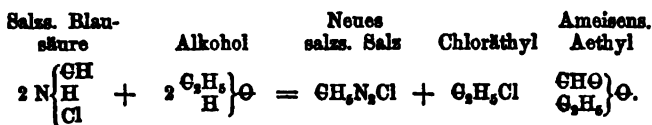
Essigs. Blausäure



Chlor und Brom wirken in der Wärme auf salzs. Blausäure substituierend ein, indem neben Chlor- und Bromwasserstoff Körper entstehen, welche den von Engler (vgl. S. 358) beschriebenen Verbindungen des Propionitrils analog sind. Trockenes Ammoniak bildet damit Salmiak und Cyanammonium; salzs. Propionitril giebt unter denselben Bedingungen Salmiak und Cyanäthyl, welches letztere mit Ammoniak sich nicht verbindet. Kali giebt mit salzs. Blausäure ameisens. Kali, Chlorkalium und Ammoniak, aber kein Cyankalium; in der alkoholischen Lösung entsteht durch Platinchlorid ein (auch Platinsalmiak enthaltender) Nieder-

schlag. — Schwefelsäurehydrat mischt sich in der Kälte leicht mit wasserfreier Blausäure, aber schon nach einigen Tagen verharzt sich das Gemisch unter Bräunung und Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure. Essigsäurehydrat wirkt in der Kälte, selbst nach mehrmonatlichem Stehen, nicht auf wasserfreie Blausäure ein; bei 200° bildet sich dagegen Acetamid und Kohlenoxyd.

Eine weitere Mittheilung Gautier's (1) betrifft eine neue von der Blausäure sich ableitende Base. In einer Lösung von salzs. Blausäure in nicht zu viel absolutem Alkohol tritt nach kurzer Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine so heftige Reaction ein, daß bei geschlossenem Gefäß eine Explosion erfolgen kann. Um diese zu vermeiden setzt man einen Ueberschuß von abgekühltem Alkohol zu und läßt die Mischung im zugeschmolzenen Kolben sich nach und nach erwärmen. Etwas Salmiak, der sich in Folge von etwas vorhandenem Wasser abscheidet, zeigt den Beginn der Reaction an, die durch Erhitzen auf 100° beendigt wird. Destillirt man nun die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit, so geht unterhalb 20° Chloräthyl, dann bei 55° ameisens. Aethyl über und nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein fester Rückstand, der nach der Entfernung von etwas Salmiak durch absoluten Alkohol im leeren Raum körnige Krystalle von der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ liefert, und deren Bildung durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird :



Die neue Verbindung ist sehr hygroskopisch, löslich in absolutem Alkohol und sehr leicht löslich in Wasser; sie schmilzt gegen 81°, wird aber bei wiederholtem Schmelzen

(1) Compt. rend. LXV, 472; Zeitschr. Chem. 1867, 659.

Blausäure. klebrig, und zerfällt bei 100° nach und nach, indem nur Salmiak zurückbleibt. Bei 200° wird die Verbindung braun und es bildet sich neben anderen Körpern Methylamin und Salmiak. Die wässrige Lösung ist neutral, wird aber an der Luft nach und nach sauer. Mit Kali zerfällt die Verbindung in Ammoniak und Ameisensäure, ohne daß sich eine Spur Cyankalium bildet. Andere Salze der Base lassen sich aus dem Chlortür durch Wechselzersetzung mit löslichen Silbersalzen erhalten; sie sind meist zerfließlich, schwierig krystallisirbar und zersetzen sich in der Wärme wie das salzs. Salz. Das in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aetheralkohol lösliche Platinsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$, PtCl_2 , krystallisirt in orangerothen Octaëdern und Tetraëdern.

Das Chlortür, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} = \text{N} \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NH}_4 \\ \text{Cl} \end{matrix}$, ist das erste Glied

einer homologen Reihe, zu welcher als zweites Glied das von Strecker beschriebene salzs. Acediamin gehört.

Cyanwasser-
stoff-
Aldehyd.

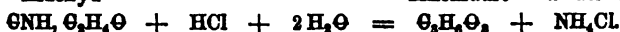
Mischt man nach M. Simpson und A. Gautier (1) 1 Mol. gut entwässerten gewöhnlichen Aldehyds mit 1 Mol. wasserfreier Blausäure, so zeigt sich keine Einwirkung und auch durch Erhitzen auf 100° läßt sich die Vereinigung nicht beschleunigen. Läßt man aber die Mischung 10 bis 12 Tage bei 20 oder 30° stehen, so erfolgt allmählig die Vereinigung, obwohl die Flüssigkeit farblos und durchsichtig bleibt. Bei der Destillation geht sie nun fast vollständig zwischen 174 und 185° über. Wird die bei 182 bis 184° (dem constanteren Siedepunkt) siedende Flüssigkeit von Neuem destillirt, so geht ein großer Theil bei 40 bis 60° über, sofern sich durch langsame Verdampfung des bei 183° siedenden Körpers wieder ein Gemisch von Aldehyd und Blausäure erzeugt hat. Ueberläßt man die so zer-

(1) Compt. rend. LXV, 414; Bull. soc. chim. [2] VIII, 277; J. pharm. [4] VII, 121; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 254; Zeitschr. Chem. 1867, 660; J. pr. Chem. CIII, 61; Chem. News XVI, 224; Laborat. I, 447.

fallene Flüssigkeit abermals sich selbst, so destillirt sie nach einigen Tagen wieder gegen 183°. Die Zusammensetzung des bei 180 bis 184° siedenden Körpers entspricht der Formel des *Cyanwasserstoff-Aldehyds*, $\text{CNH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Es ist eine farblose, öartige, schwach nach ihren Bestandtheilen riechende, bitter und scharf schmeckende Flüssigkeit; sie wird bei -21° dick und syrupartig, ohne zu krystallisiren und läßt sich ziemlich lange ohne wesentliche Veränderung auf 150° erhitzen; gegen 180° zeigt sich aber entschiedene Neigung zu zerfallen, so daß man rasch destilliren muß, um die Zersetzung eines beträchtlichen Theils zu verhüten. Sie löst sich in Wasser und absolutem Alkohol nach allen Verhältnissen, bleibt an der Luft unveränderlich und zerfällt auch nicht beim 3- bis 4stündigen Erhitzen mit Wasser auf 150°. Mit Aetzkali entsteht zuerst Blausäure und Aldehyd, dann Ammoniak und Aldehydharz. Ammoniak wird bei -10° in ziemlich reichlicher Menge von dem Cyanwasserstoff-Aldehyd gelöst und schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt eine Einwirkung. Erhitzt man die bei -10° gesättigte Flüssigkeit in verschlossenem Rohr auf 100°, so verschwindet eine größere Menge von Ammoniak und beim Verdampfen bleibt dann ein gelblicher, syrupartiger, in Wasser und Aether löslicher, alkalisch reagirender Rückstand, der mit Salzsäure eine krystallinische, noch näher zu untersuchende Verbindung bildet. Concentrirte Salzsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft auf den Cyanwasserstoff-Aldehyd ein; bei 0° lassen sich beide Körper leicht mischen, nach und nach erstarrt aber die Mischung zu einer krystallinischen Masse, welche aus Milchsäure und Salmiak besteht:

Cyanwasserstoff-
Aldehyd

Milchsäure Salmiak



Die sich bildende Milchsäure ist, wie aus der Krystallform des Zinksalzes und seiner Unlöslichkeit in Alkohol sich ergibt, Gährungsmilchsäure, wie dieß indessen schon von

Wislicenus (1) nachgewiesen ist. — Der Cyanwasserstoff-Aldehyd ist, nach dem Verhalten gegen Kali und Salzsäure, mit dem Monocyanhydrin des Glycols nur isomer, nicht identisch. Seine Dampfdichte liefs sich nicht ermitteln, da oberhalb 200° Verharzung eintritt.

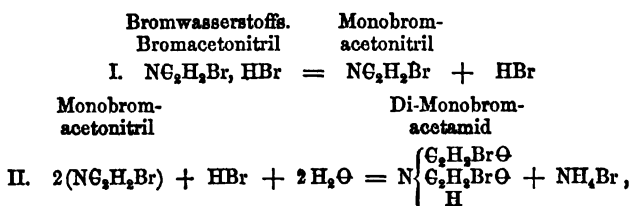
Nitrile.

C. Engler (2) hat Seine Versuche (3) über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile fortgesetzt. Es hat sich dabei ergeben, dafs die als Acetonitrilbromür, $\text{NC}_2\text{H}_3\text{Br}_2$, beschriebene Verbindung nach ihrem Verhalten (da durch salpeters. Silber aus ihrer alkoholischen Lösung nur etwa die Hälfte des Broms gefällt wird) als *bromwasserstoffs. Bromacetonitril*, $\text{NC}_2\text{H}_3\text{Br}$, HBr , zu betrachten ist, und dafs Propionitril und Butyronitril sich gegen Brom wie das Acetonitril verhalten. Wendet man zur Darstellung dieser Bromverbindungen Nitrile an, welche durch Destillation der ätherschwefels. Salze mit Cyankalium dargestellt wurden, so erfolgt die Reaction (wahrscheinlich in Folge spurweiser Verunreinigung) viel leichter als mit den aus den Amidn durch Phosphorsäure erhaltenen; das Endproduct ist aber in beiden Fällen dasselbe. *Bromwasserstoffs. Brompropionitril*, $\text{NC}_3\text{H}_4\text{Br}$, HBr , wird erhalten, indem man 10 Th. Propionitril mit 1 Th. Brom in geschlossenen Röhren im Wasserbade bis zum Verschwinden der Bromdämpfe erhitzt und dem Product allmählig noch Brom, im Ganzen 1 Mol. auf 1 Mol. Propionitril zusetzt, worauf die Verbindung gewöhnlich ohne weiteres Erwärmen erfolgt. Das krystallinische Product wird von der Mutterlauge durch Abpressen getrennt und kann durch Sublimation gereinigt werden. Es schmilzt bei 64° und beginnt bei 72° unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff in sternförmig gruppirten Krystallkrusten zu sublimiren. *Bromwasser-*

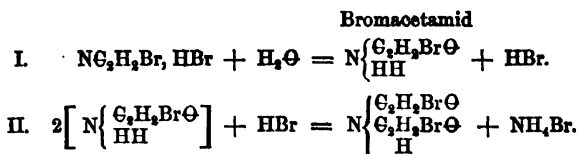
(1) Jahresber. f. 1863, 372. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 65; Zeitschr. Chem. 1867, 20; J. pr. Chem. CII, 355; Chem. Centr. 1867, 550; Bull. soc. chim. [2] IX, 71; J. pharm. [4] VII, 339. — (3) Jahresber. f. 1864, 324; f. 1865, 310, 317, 338.

stoffe. Brombutyronitril, $\text{NC}_4\text{H}_7\text{Br}$, HBr , wird aus Butyronitril in gleicher Weise und mit ganz ähnlichen Eigenschaften erhalten. Alle diese Verbindungen sind sehr zerfließlich und werden durch Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff, Bromammonium und krystallisirbaren Di-Monobromamiden zerlegt. Der aus dem bromwasserstoffs. Bromacetonitril entstehende, früher mit der Formel $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}\Theta$, erwähnte Körper ist *Di-Monobromacetamid*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}\Theta)_2\text{H}$. Zur Darstellung des *Di-Monobrompropionamids*, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}\Theta)_2\text{H}$, kocht man die vorläufig an der Luft geschmolzene und wieder erkaltete bromwasserstoffs. Nitrilverbindung mit Wasser (wobei sich ein die Augen und Haut stark reizendes Gas entwickelt) und filtrirt die heisse Lösung, die bei dem Erkalten das Amid als krystallinischen Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in weissen monoklinometrischen Nadeln erhalten, die bei 148° schmelzen und bei 152° sich zu zersetzen anfangen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser und wird durch längeres Kochen der wässerigen Lösung zersetzt. Die alkoholische Lösung wird durch salpeters. Silber nicht gefällt. Erhitzt man das Di-Monobrompropionamid mit wässriger Kalilauge, so entsteht unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Bromkalium das Kalisalz einer neuen Säure, welches durch Sättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Kohlensäure, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung als harzige Masse erhalten wird. Die freie Säure kann durch Zersetzung dieses Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Aether isolirt werden und bleibt nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung als dickliche Flüssigkeit zurück. Das Silbersalz, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Ag}\Theta_3$, bildet sich, wenn die wässrige Säure mit kohlen. Silber gekocht wird und krystallisirt aus der verdampften Lösung in nadelförmigen Kryställchen. Es ist ziemlich löslich in

Nitrile. kaltem Wasser, noch leichter in heißem und wird beim Erhitzen der wässerigen Lösung im Lichte leicht reducirt. Das Kalk-, Baryt-, Zink- und Cadmiumsalz scheinen unkrystallisirbar zu sein. Das *Di-Monobrombutyramid*, $N(C_4H_6BrO)_2H$, wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten und ist derselben in ihrem Verhalten ähnlich. Engler nimmt an, daß die Bildung der Di-Monobromamide in zwei Phasen erfolgt, entsprechend den Gleichungen :



oder daß zuerst gebromtes Monamid entsteht, welches mit Bromwasserstoff in Diamid und Bromammonium zerfällt :



Er hebt zuletzt die Abweichung in dem Verhalten des Broms zu Nitrilen von jenem des Chlors (1) hervor.

Engler (2) bestätigt ferner (3), daß Propionitril (Cyanäthyl) und Benzonitril (Cyanphenyl) direct Verbindungen mit Bromwasserstoffsäure eingehen. *Zweifachbromwasserstoffs. Propionitril*, $NC_3H_5, 2HBr$, entsteht als gelbe krystallinische Masse, wenn man Bromwasserstoffgas im Ueberschuß durch (aus Cyankalium und ätherschwefels. Kali bereitetes) Propionitril leitet. Es schmilzt bei 50 bis 55°, sublimirt bei wenig höherer Temperatur und zersetzt sich nur sehr langsam an trockener, rasch an feuch-

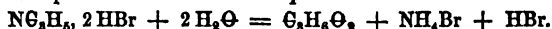
(1) Jahresber. f. 1860, 400; f. 1864, 473. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 506. — (3) Vgl. Gautier's Angaben Jahresber. f. 1866, 501.

ter Luft. Die Zersetzung mit Wasser entspricht der Gleichung :

Bromwasserstoffs.

Propionitril

Propionsäure

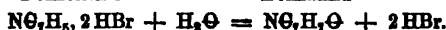


Das in analoger Weise erhaltene *zweifach-bromwasserstoffs. Benzonitril*, NC_7H_5 , 2HBr , schmilzt bei etwa 70° und zerfällt mit Wasser in Benzamid und Bromwasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Benzonitril :

Bromwasserstoffs.

Benzonitril

Benzamid



Nach einer vorläufigen Mittheilung von L. Henry (1) verbinden sich auch Acetonitril und Benzonitril leicht unter intensiver Wärmeentwicklung mit Brom- und Jodwasserstoff zu festen, krystallisirbaren, in Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Verbindungen, die zerfließlich sind und sich in feuchter Luft oder mit Wasser in Essigsäure oder Benzoëssäure und das Ammoniaksalz der Wasserstoffsäure umsetzen. Mit Salzsäure verbinden sich diese Nitrile schwierig, mit Blausäure nicht. Acetonitril vereinigt sich auch mit Bromacetyl zu einer krystallinischen Verbindung.

A. W. Hofmann (2) hat die Kenntniß der Cyanverbindungen durch die Entdeckung einer Klasse von Isomeren der Nitrile erweitert, welche sich nach Bildungsweise und Verhalten ebenfalls als Homologe der Blausäure betrachten lassen, von den Nitrilen aber sich nicht nur durch ganz verschiedene physikalische Eigenschaften, sondern auch durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien, ihre leichte Zersetzbarkeit durch Säuren und die Natur der

Neue
Isomere der
Nitrile.

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 85; Zeitschr. Chem. 1867, 222. —

(2) Compt. rend. LXV, 835, 389, 448; Berl. acad. Ber. 1867, 650; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 114; CXLVI, 107; J. pr. Chem. CIII, 257; Zeitschr. Chem. 1867, 662; Chem. Centr. 1868, 145; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 144, 148, 150; Chem. News XVI, 308, 319; im Auszug Bull. soc. chim. [2] VIII, 213, 280; Sill. Am. J. [2] XLIV, 416.

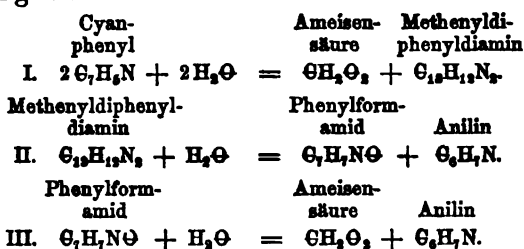
Neue
Isomere der
Nitrile.

hierbei entstehenden Producte — Ameisensäure neben einem Monamin — unterscheiden. Ausgangspunkt von Hofmann's Entdeckung war die Beobachtung, daß die bekannte Einwirkung des Ammoniaks auf Chloroform bei Gegenwart von Kali sehr rasch und leicht erfolgt; wie unter diesen Bedingungen Ammoniak entsteht, so bilden die Amine bei gleicher Behandlung die Isomeren der Nitrile. Die charakteristischen Eigenschaften der Reihe hat Hofmann durch die Untersuchung der folgenden Glieder festgestellt. Die dem Benzonitril isomere, von Hofmann vorläufig als *Cyanphenyl* bezeichnete Verbindung, C_7H_5N , wird erhalten, indem man eine Mischung von Anilin, Chloroform und weingeistiger Kalilösung der Destillation unterwirft, das penetrant riechende Destillat rectificirt, aus dem nach dem Wasser und Alkohol übergehenden Antheil, welcher noch Anilin enthält, dieses mit Oxalsäure ausfällt, das braune rückständige Oel mit Kalihydrat entwässert und rectificirt. Das reine Cyanphenyl ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden grün erscheint und diese Färbungen auch bei der Destillation im Wasserstoffstrom bewahrt. Sein Geruch ist durchdringend aromatisch und zugleich an Blausäure erinnernd. Es siedet bei 160° (Benzonitril bei 191°), zersetzt sich aber theilweise, indem die Temperatur rasch auf 230° steigt und ein braunes geruchloses Oel destillirt, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Der Dampf des Cyanphenyls erzeugt auf der Zunge bitteren Geschmack und im Schlunde das Gefühl des Erstickens. Mit Cyanmetallen vereinigt es sich, mit dem Cyansilber insbesondere zu einer schön krystallisirenden Verbindung. Von den Alkalien wird es kaum angegriffen, durch Säuren aber, und zwar schon durch verdünnte, unter heftiger Erhitzung aber durch concentrirte zersetzt. Ebenso wie seine Bildung jener der Blausäure analog ist :

Chloro- Blau- Chloro- Anilin Cyan- Neue
 form säure form phenyl Isomere der
 $\text{CHCl}_3 + \text{NH}_3 = \text{CNH} + 3\text{HCl}$ $\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} + 3\text{HCl}$
 giebt auch die Zersetzung durch Säuren als Endproducte
 wieder Anilin und Ameisensäure :



Als Zwischenproducte treten Methenyldiphenyldiamin und Phenylformamid auf; die Umsetzung ist daher jener des Cyansäurephenyläthers (1) analog und entspricht den Gleichungen :

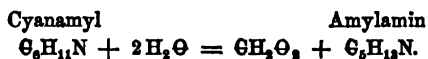


In gleicher Weise lassen sich die entsprechenden Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper erhalten. Gießt man eine alkoholische Lösung von Aethylamin mit Chloroform gemischt in eine Retorte, welche gepulvertes Kalihydrat enthält, so geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und liefert ein Destillat von furchtbarem Geruch, welches ausser der riechenden Substanz noch Aethylamin, Chloroform, Alkohol und Wasser enthält, und aus welchem die mit dem Propionitril isomere, von Hofmann als *Cyanäthyl* bezeichnete Verbindung nur durch oft wiederholte fractionirte Destillation abgeschieden werden kann. Ueber dieses Cyanäthyl sind Hofmann's Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Das *Cyanamyl*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, wird seiner geringeren Flüchtigkeit wegen nach demselben Verfahren leichter rein erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, an Amylalkohol und Blausäure erinnerndem Geruch, leichter als Wasser und in demselben unlöslich,

(1) Anilocyansäure, Jahresber. f. 1849, 364.

Neue
Isomere der
Nitrile.

in Alkohol und Aether aber löslich. Es siedet unzersetzt bei 137° (Capronitril bei 146°); der Dampf verursacht in noch höherem Grade als der des Cyanphenyls bitteren Geschmack auf der Zunge und erstickenden Reiz im Schlunde. Gegen Alkalien ziemlich indifferent, wird das Cyanamyl von Säuren augenblicklich und zwar von concentrirter Salzsäure mit Heftigkeit angegriffen; die Zersetzung erfolgt in ähnlichen Phasen wie bei Phenylcyanür und liefert nach dem Erhitzen zum Sieden als Endproducte Ameisensäure und Amylamin :



Es gelingt nicht, die neuen Cyanüre analog den Nitrilen durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf die entsprechenden Aminsalze (das Cyanamyl z. B. aus ameisens. Amylamin) zu erhalten, da eine tiefergehende Zersetzung stattfindet. Gleichwohl ist die oben angegebene Reaction nicht die einzige, bei welcher sie auftreten. Sie entstehen sowohl bei der Destillation der ätherschwefels. Salze mit Cyankalium, neben den Nitrilen und wahrscheinlich nur in geringer Menge (wobei sie den bekannten unerträglichen Geruch des rohen Destillates veranlassen), als auch bei der Umsetzung zwischen Cyan-silber und den Jodverbindungen der Alkoholradicale, und das Cyanäthyl ist nach dem letzteren Verfahren schon von E. Meyer (1) erhalten, aber nicht im reinen Zustand isolirt worden. Jodmethyl und Jodäthyl wirken auf Cyan-silber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, leichter in geschlossenen Röhren bei 100° ein; das Product ist eine braune harzige Masse, über welcher eine gelbliche Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch der mit Chloroform erhaltenen Cyanüre steht. Jodallyl und Jodamyl (dieses bei seinem Siedepunkte) setzen sich unter heftiger Reac-

(1) Jahresber. f. 1856, 522.

tion mit Cyansilber um. Hofmann hat nach dieser Methode nur das leichter in größerer Menge zu erhaltende Cyanamyl in folgender Weise dargestellt. Man bringt 2 Mol. Cyansilber und 1 Mol. Jodamyl in eine Retorte, die mit dem abwärts gerichteten Ende eines Kühlers und durch diesen mit einem System von Woulf'schen Flaschen verbunden wird, von welchen die erste, zur Verdichtung des verflüchtigten Cyanamyls bestimmte leer ist, die zweite Wasser und die dritte Wasser und Brom enthält. Die Reaction vollendet sich bei gelindem Erwärmen rasch (bei dem Siedepunkte des Jodamyls mit stürmischer Heftigkeit) im Wesentlichen nach der Gleichung :

Doppelsalz von
Cyansilber und Cyanamyl



aber unter gleichzeitiger theilweiser Spaltung des Cyanamyls in Blausäure und Amylen, welche bei stürmischer Reaction und daher bei der Darstellung in größerem Maßstabe beträchtlicher wird; die Blausäure wird von dem vorgelegten Wasser, das Amylen von dem Brom gebunden. Aus der in der Retorte zurückbleibenden zähflüssigen, in der Kälte erstarrenden Mischung von Jodsilber und Cyanamyl-Cyansilber wird das Cyanamyl durch trockene Destillation (ziemlich schwierig und unter theilweisem Zerfallen in der angegebenen Weise) abgeschieden und das rohe Destillat durch fractionirte Destillation in Amylen, Cyanamyl und einen höher siedenden geruchlosen Antheil, welcher wahrscheinlich Capronitril enthält, zerlegt. Das so dargestellte Cyanamyl stimmt im Siedepunkt (135 bis 137°), Geruch und Verhalten gegen Säuren mit dem aus Amylamin und Chloroform erhaltenen überein.

Unabhängig von Hofmann hat auch Gautier dieselben Cyanüre (des Methyls und Aethyls) durch Erhitzen von Cyansilber mit den Jodüren der Alkoholradicale erhalten (1) und nach der Veröffentlichung von Hofmann's

(1) Und zwar, wie nach einer früheren Angabe von Gautier in den

Neue
Isomere der
Nitrile.

Abhandlungen Seine im Wesentlichen übereinstimmenden Resultate mitgetheilt (1). Wir entnehmen Seinen Angaben, die sich nur auf die genannten beiden Verbindungen beziehen, noch Folgendes. Die trockene Destillation des Silberdoppelcyanürs ist, da sie schwierig erfolgt und ein Theil des organischen Cyanürs dabei verharzt, nicht zweckmäÙig; Methylcyanür lässt sich auf diesem Wege überhaupt nur in Spuren erhalten. Vortheilhafter ist das folgende Verfahren. Man erhitzt 2 Mol. Cyansilber mit 1 Mol. des alkoholischen Jodürs, dem man $\frac{2}{3}$ seines Volums Aether zusetzt, mehrere Stunden in einer geschlossenen Röhre auf 130 bis 140°, bis sich das krystallinische Doppelcyanür gebildet und der Aether sich als kaum gefärbte Schicht von der Krystallmasse geschieden hat. Man trennt diese nach dem Erkalten, trocknet sie bei 100° und destillirt sie mit der Hälfte ihres Gewichtes Cyankalium und etwas Wasser im Wasser- oder Oelbade, wo das durch das Cyankalium verdrängte organische Cyanür mit Leichtigkeit und nahezu in der theoretischen Menge übergeht. Man entzieht dem Destillat durch Waschen mit Chlornatriumlösung kleine Mengen von Methyl- oder Aethylamin, entwässert es durch Chlorcalcium und erhält es dann durch Rectification fast absolut rein, namentlich aber frei von den krystallinischen und harzigen Substanzen, welche sich aus dem durch trockene Destillation dargestellten Prä-

Compt. rend. LXIII, 924 zu vermuthen ist und aus einem Citat in Naquet's Chimie organique 2^{ème} édition, 421 hervorgeht, etwa im November 1866. Die S. 368 angeführten Formeln hatte Naquet oder Gautier in diesem Lehrbuch schon angegeben, die Spaltung durch Säuren aber nicht beachtet. Gautier hat deshalb die Priorität der Entdeckung dieser Isomeren für sich reclamirt (Compt. rend. LXV, 468, 901; Bull. soc. chim. [2] VIII, 216, 400); Hofmann aber Deessen Ansprüche auf das richtige MaÙ reducirt (Compt. rend. LXV, 484; Bull. soc. chim. [2] VIII, 282). — (1) Compt. rend. LXV, 468, 862, 901; Bull. soc. chim. [2] VIII, 216, 395, 400; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 119, 124; Zeitschr. Chem. 1867, 666; 1868, 84; Chem. Centr. 1868, 198.

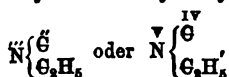
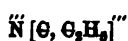
parat in der Kälte während langer Zeit abscheiden. Die neuen Cyanüre, welche Gautier zuerst als *Formylnitrile*, später aber als *Carbylamine* bezeichnet hat, haben giftige Wirkungen; ihr unerträglich riechender Dampf veranlaßt Kopfwahl, Schwindel und Uebelkeit. Sie verhalten sich wie starke Basen und vereinigen sich unter Wärmeentwicklung augenblicklich mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren, und zwar mit den letzteren (die in Gasform an die Oberfläche des abgekühlten Cyanürs zu leiten sind) zu krystallinischen Verbindungen; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie gebräunt und theilweise zerstört. Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser unter heftiger Erhitzung zersetzt, wobei nicht nur Ameisensäure und Monamin, sondern auch die Producte der gewöhnlichen Nitrile (fette Säure und Ammoniak) auftreten; ob das Nitril schon in der Säureverbindung enthalten ist oder erst bei Wasserezusatz gebildet wird, bleibt fraglich. Durch oft wiederholte Destillation, sowie durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr scheinen die neuen Cyanüre ebenfalls theilweise in Nitrile überzugehen. Das *Cyanmethyl* oder *Methylcarbylamin*, C_2H_5N , ist dünnflüssig, farblos, leichter als Wasser und in diesem nur wenig löslich, wird aber durch längeren Contact mit demselben unter Bildung von ameisens. Methylamin und essigs. Ammoniak zersetzt. Es siedet bei 58 bis 59° (das isomere Acetonitril bei 82°); sein Geruch erinnert an Phosphor und Artischocken. Es besitzt eine schwach alkalische Reaction. Das *Aethylcarbylamin*, C_3H_7N , ist der Methylverbindung ähnlich und ebenfalls von schwach alkalischer Reaction; es siedet zwischen 78 und 80° (Propionitril bei 97°). — Den wesentlichen generellen Charakter, wodurch die Carbylamine sich von den Nitrilen unterscheiden, sieht Gautier in ihrer (von ihm wahrgenommenen) augenblicklichen Verbindbarkeit mit Säuren (vgl. S. 361); weniger charakteristisch erscheint ihm die (von Hofmann zuerst beobachtete) Zersetzbarkeit unter Bildung von Ameisensäure und Monaminen.

Neue
Isomere der
Nitrile.

Ihre Constitution drückt Er durch die folgenden Formeln aus :

Propionitril

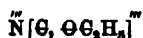
Cyanäthyl oder Aethylcarbylamin



Er vergleicht sie mit den Cyansäure- und Isocyansäure-äthern (1) :

Isocyans. Aethyl

Cyans. Aethyl



und vermuthet, daß auch zwei verschiedene Blausäuren existiren, entsprechend den Formeln :

a

b



Doch wurde bei dem Versuch, die zweite derselben (b) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cyansilber darzustellen, sowohl mit gasförmiger als mit wässriger Jodwasserstoffsäure nur gewöhnliche Blausäure erhalten (durch welches Verhalten beide Blausäuren sich unterscheiden sollen, ist nicht angegeben). Bei Anwendung der wässrigen Säure blieb eine kleine Menge eines Silbersalzes (HCy , AgCy ?) in Lösung, das schon unterhalb 100° in Cyansilber und Blausäure zerfiel und auch durch salpeters. Silber zersetzt wurde. Die directe Verbindung des Cyansilbers mit Blausäure gelang nicht. — Gautier macht endlich darauf aufmerksam, daß noch eine dritte isomere Reihe, die der Cyanhydrate der bivalenten Kohlenwasserstoffe, existiren kann (2). Der Versuch, das Amylencyan-

(1) Ueber Isocyansäureäther (Cyanätholin) vgl. Jahresber. f. 1857, 856; f. 1865, 474. — (2) Berthelot (Bull. soc. chim. [2] VIII, 401) findet bezüglich der verschiedenen möglichen metameren Verbindungen von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäureäther, daß (abgesehen von den auf dem Eintritt isomerer Radicale beruhenden Isomerieen)

hydrat durch Erhitzen (auf 100 bis 180°) von Amylen mit wasserfreier Blausäure darzustellen, ergab jedoch ein negatives Resultat.

Neue
Isomere der
Nitrile.

H. Kolbe (1), welcher daran erinnert, daß Er die Existenz der neuen Cyanüre schon früher (2) vermuthet hatte, giebt für die Constitution der beiden isomeren Reihen genau denselben Ausdruck wie Gautier :

Benzonitril

Cyanphenyl

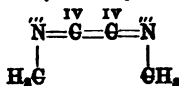
Cyanwasserstoff



In den Cyanverbindungen nimmt Kolbe bivalenten Kohlenstoff (C'') an, welcher zwei Verwandtschaftseinheiten des als Stammradical fungirenden Stickstoffs sättigt; die Cyanüre ordnen sich demnach dem Ammoniaktypus unter. Uebrigens vermuthet Kolbe, daß das Cyanphenyl und seine Analogen das doppelte Atomgewicht haben und Diamine sind. Er hält es für wahrscheinlich, daß diese Cyanüre auch bei der Destillation der ätherschwefels. Salze mit Cyankalium zuerst entstehen, sich aber unter nicht bekannten Bedingungen in die Nitrile verwandeln. Auch A. Claus (3) legt den neuen Verbindungen das doppelte Moleculargewicht bei, betrachtet aber die Nitrile als die wahren Cyanüre. Seine Ansicht über die Constitution der beiden Reihen ergibt sich aus den Formeln :

Acetonitril

Cyanwasserstoff

Hofmann's
Cyanmethyl

drei Hauptreihen derselben anzunehmen sind, welche durch Aufnahme von einem oder zwei Moleculen Wasser sich spalten

- a) in Blausäure und Alkohol,
- b) in variable Säure und Ammoniak (Nitrile),
- c) in Ameisensäure und variables Amin (Carbylamine).

Die erste, noch nicht bekannte Reihe ist nach Berthelot die der wahren Cyanüre. — (1) Zeitschr. Chem. 1868, 80. — (2) Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 211; LXXV, 1 ff. — (3) Berichte der naturf. Gesellschaft in Freiburg i. Br. IV, Heft 4.

Bezüglich der Begründung dieser Ansichten verweisen wir auf die Quellen.

Ferro- und
Ferridcyan-
verbindun-
gen.

Zersetzt man, nach Fr. Reindel (1), eine Lösung von 5 Th. Ferrocyanalkiumbaryum, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_2\text{Ba}_2$, mit 4 Th. schwefels. Natron in der Siedehitze, so krystallisirt aus der vom schwefels. Baryt abfiltrirten Lösung *Ferrocyanalkiumnatrium*, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_2\text{Na}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, in deutlichen blaßgelben rhombischen Octaëdern von der Combination $0\text{P} \cdot \text{P} \cdot \infty \bar{\text{P}} \infty$ (es ist $\text{P} : \text{P}$ im basischen Hauptschnitt $= 116^\circ 45'$; $\text{P} : \text{P}$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $103^\circ 30'$). Das Salz löst sich in 1,5 Th. kaltem, weit leichter in heißem Wasser und verwittert an trockener Luft. Es bildet sich auch durch Behandlung des Salzes $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_2\text{Na}(\text{NH}_4)$ mit Aetznatron, oder des Salzes $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_3\text{Na}$ mit Natriumamalgam (2). — *Ferrocyanalkiumammonium*, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_2(\text{NH}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird durch Zersetzung von Ferrocyanalkiumbaryum mit schwefels. Ammoniak erhalten und krystallisirt wie das gewöhnliche Blutlaugensalz in glänzenden, gelben, quadratischen Tafeln. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3,5 Th. Wasser und geht beim Kochen mit Kali, Natron oder Magnesia unter Entwicklung von Ammoniak in die entsprechenden Doppelcyanüre über.

Derselbe (3) beschreibt ferner einige Versuche über die Bildung und Darstellung verschiedener Ferro- und Ferridcyanverbindungen. Gut ausgewaschenes Ferridcyan- kupfer, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{Cu}_2$, zersetzt sich mit Schwefelnatrium in Schwefel, Schwefelkupfer und Ferrocyanatrium, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{Na}_4$. Analog entstehen auch die Salze $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_3(\text{NH}_4)$ und $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_3\text{Na}$, durch Behandlung von Ferridcyanalkium mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium; das erste Salz bildet sich selbst bei längerer Einwirkung von Ammoniak

(1) J. pr. Chem. C, 6; Zeitschr. Chem. 1867, 288; Chem. Contr. 1867, 767; Bull. soc. chim. [2] VIII, 34. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 292. — (3) J. pr. Chem. CII, 43; Zeitschr. Chem. 1868, 92; Bull. soc. chim. [2] X, 117.

auf Ferridcyankalium, das zweite, in quadratischen Tafeln anschliessende Salz auch bei der Behandlung von Ferridcyankalium mit kohlen. Natron und Schwefelwasserstoff. — Aus einer heißen Lösung von 16 Th. Ferridcyankalium und $12\frac{1}{2}$ Th. salpeters. Natron schießt zuerst salpeters. Kali und dann bei weiterem Verdampfen rubinrothe in 1,8 Th. Wasser lösliche rhombische Octaëder von *Ferridcyankaliumnatrium*, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{KNa}_2$, an. Das entsprechende Ferridcyankaliumammonium erhielt Schaller (1) durch Behandlung von Ferridcyankalium mit schwefels. Ammoniak. — Erwärmt man eine Lösung von Ferridcyankalium gelinde mit der erforderlichen Menge von weins. Natron, so setzt die vom Weinstein abgegossene Flüssigkeit neben Berlinerblau feine Nadeln von Ferridcyanatrium, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{Na}_2$, ab. — Ferrocyankalium wird durch 4 Aeq. salpeters. Natron zersetzt; die durch die Umsetzung entstandenen Salze (Ferrocyanatrium und salpeters. Kali) krystallisiren aber so leicht zusammen, daß eine Trennung nicht möglich ist (2). Durch zweifach-weins. Natron wird das Ferrocyankalium unter Bildung des Salzes $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_2\text{Na}_2$ zersetzt.

Vermischt man, nach Reindel (3), Ferrocyankalium mit Eisenchlorid in dem durch die Gleichung $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_4 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{KFe}_2 + 3\text{KCl}$ angedeuteten Verhältniß unter Zusatz von etwas Weingeist, so bildet sich ein blauer Niederschlag und die davon abfiltrirte wasserhelle Flüssigkeit reagirt weder auf Ferrocyankalium noch auf Eisenchlorid oder -chlorttr. Der ausgeschiedene mit Weingeist gewaschene Niederschlag hat an der Luft getrocknet die Formel $\text{FeCy}_6, \text{KFe}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; er verliert bei 100 bis 110° den 19,6 pC. betragenden Wassergehalt. Er löst sich mit prachtvoll blauer Farbe in Wasser und diese Lösung verändert sich nicht mit Eisenchlorid; sie wird durch Ferro-

(1) Jahresber. f. 1864, 302. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 287. —

(3) J. pr. Chem. CII, 38, 255; Zeitschr. Chem. 1868, 98, 253; Bull. soc. chim. [2] X, 118.

Ferro- und
Ferridcyan-
verbindun-
gen.

cyankalium entfärbt, indem sich grünlich-weißes Ferrocyankalium Eisen ausscheidet, während das Filtrat Ferridcyankalium enthält: $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{KFe}_2 + \text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_4 = \text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{Fe}_2\text{K}_2 + \text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_3$. Durch Ammoniak, einfach- oder zweifach-kohlens. Natron wird die blaue Flüssigkeit unter Ausscheidung von Eisenoxyd und unter Bildung eines entsprechenden löslichen Ferrocyanmetalls gefällt; durch ein Eisenoxydulsalz entsteht sogleich in Wasser ganz unlösliches *Turnbull's Blau*, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{Fe}_3$, welches durch Ammoniak in Eisenoxyduloxyd und Ferrocyanammonium zerfällt; durch schwefels. Kupferoxyd oder salpeters. Silber wird, neben Ferridcyaneisen, $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{Fe}_3$, auch Ferridcyankupfer oder -silber gefällt. Reindel nimmt hiernach an, daß eine vollständige Fällung des Ferrocyankaliums nicht durch Eisenchlorid allein, sondern — entsprechend der Gleichung $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_4 + \text{Fe}_2\text{Cl}_3, \text{FeCl} = \text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{Fe}_3 + 4\text{KCl}$ — durch eine Mischung von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz, wie diese bei der Bereitung von Berlinerblau oder Pariserblau auch angewendet werde, bewirkt wird.

Mangencyan-
verbindun-
gen.

J. H. Eaton und R. Fittig (1) haben die Cyanverbindungen des Mangans, über welche schon verschiedene, zum Theil sich widersprechende Angaben vorliegen, näher untersucht. Versetzt man eine concentrirte Lösung von (käuflichem) Cyankalium mit einer mäßig concentrirten Lösung von neutralem essigs. Manganoxydul, so entsteht Anfangs ein hellgelber, sehr unbeständiger Niederschlag, der sich beim Umschütteln jedesmal wieder auflöst; beim weiteren tropfenweisen Zusatz der Manganlösung scheidet sich nun eine voluminöse, grüne, sich nicht wieder lösende Verbindung ab, welche, unmittelbar abfiltrirt, mit ausgekochtem Wasser ohne Zersetzung ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden kann. Diese grüne Verbindung entspricht mit der Formel $\text{MnCy}_3, \text{KCy}$, dem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 157; vorläufige Mitth. Zeitschr. Chem. 1867, 107; N. Arch. ph. nat. XXVIII, 861; Instit. 1868, 224.

weissen, an der Luft blauwerdenden Blausäurerückstand. <sup>Manganocyan-
verbindun-
gen.</sup> Sie löst sich in überschüssigem Cyankalium leicht und vollständig zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol hellblaues, aus kleinen glänzenden Krystallnadeln bestehendes *Mangancyanür - Cyankalium*, $\text{MnCy}_2, 4\text{KCy} + 3\text{H}_2\text{O}$, sich abscheidet. Dieses dem gelben Blutlaugensalz entsprechende Salz läßt sich auch erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Cyankalium mit essigs. Mangan bis zur bleibenden Trübung versetzt und die rasch abfiltrirte Lösung an einen kühlen Ort stellt, oder wenn man in die concentrirte Manganolösung festes Cyankalium legt und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zufügt. Die zuerst abgeschiedene Verbindung verschwindet allmählig wieder, indem sich an der Oberfläche eine tiefblaue Krystallkruste erzeugt. Das Salz läßt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren; aus der Lösung in möglichst wenig Cyankalium setzt es sich dagegen in tiefblauen, durchsichtigen, regelmässig ausgebildeten quadratischen Tafeln ab. Es verliert den Wassergehalt an der Luft und namentlich über Schwefelsäure sehr rasch, indem es undurchsichtig und grauviolett wird. In Berührung mit Cyankalium kehrt die ursprüngliche blaue Farbe sofort zurück. In Wasser lösen sich die blauen Krystalle leicht zu einer klaren, fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich nach und nach die oben erwähnte grüne Verbindung $\text{MnCy}_2, \text{KCy}$, abscheidet, nach der Gleichung: $(\text{MnCy}_2, 4\text{KCy}) = (\text{MnCy}_2, \text{KCy}) + 3\text{KCy}$. Siedendes Wasser zersetzt das Mangancyanür - Cyankalium sofort unter Abscheidung von Manganoxydhydrat; mit Alkohol erfolgt diese Zersetzung langsamer. In einem Kohlenwasserstoff lassen sich die blauen Krystalle unverändert aufbewahren; bei 200° verwandeln sie sich in eine braune Masse. Die frisch bereitete wässrige Lösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigs. Thonerde und salpeters. Uranoxyd keine Fällung; mit essigs. Manganoxydul entstehen hellbraune, mit Eisenoxydul- wie mit Eisenoxydsalzen dunkelblaue,

Mangancyan-
verbindun-
gen.

mit Chlorkobalt purpurbraune, mit Chlornickel grauliche, mit essigs. Blei gelbe, mit Zinnchlorttr apfelgrüne, mit Quecksilberchlorid und salpeters. Silber schmutzigweisse und mit Goldchlorid dunkelbraune, meist leicht veränderliche Niederschläge. Salzsäure bewirkt eine schmutzigweisse, im Ueberschuss der Säure leicht lösliche Fällung; Schwefelalkalimetalle scheiden nach einiger Zeit Schwefelmangan ab. — *Mangancyanid-Cyankalium*, MnCys , 3KCys , bildet sich, wenn man die blauen Krystalle des Mangancyantr-Cyankaliums in der cyankaliumhaltigen Mutterlauge oder nur damit befeuchtet einige Tage lang an der Luft stehen lässt. Sehr rasch, aber unter Abscheidung von Manganoxhydrodrat, erfolgt diese Umwandlung, wenn man die Lösung des blauen Salzes zum Sieden erhitzt oder im Wasserbade verdunstet. Im letzteren Fall scheidet sich eine rothe, in Wasser unter Zurücklassung von Manganoxhydrodrat mit blutrother Farbe lösliche Masse ab, und diese Lösung liefert dann, unter Zusatz von etwas Cyankalium über Schwefelsäure verdunstet, grosse, mit dem rothen Blutlaugensalz isomorphe (1) säulenförmige Prismen oder auch sechseckige Tafeln. Die frisch bereitete wässrige Lösung dieses Salzes wird durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia, essigs. Thonerde, salpeters. Uranoxyd und Platinchlorid nicht gefällt; Chlorkobalt, schwefels. Nickel, Quecksilberchlorid und essigs. Blei erzeugen braune, schwefels. Kupfer graue, salpeters. Silber gelblichbraune, Eisenoxydulsalze blaue, Zinnchlorttr weisse, essigs. Mangan fleischrothe unbeständige Niederschläge; Eisenchlorid giebt eine blaue Lösung, aus der sich beim Stehen braune Flocken abscheiden. Verdünnte Salz- und Salpetersäure bewirken keine Fällung, Schwefelkalium scheidet langsam Schwefelmangan ab. — Beim Vermischen einer Lösung von Cyannatrium mit

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 276; auch L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., IV, 337.

essigs. Manganoxydul treten genau dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes. Die concentrirte Lösung des blaugrauen Niederschlags in überschüssigem Cyannatrium setzt bei guter Abkühlung grofse, durchsichtige, amethystrothe Octaëder, bei Gegenwart von Alkohol lange Spiefse von *Mangancyanür-Cyannatrium*, MnCy_3 , $4 \text{NaCy} + 8 \text{H}_2\text{O}$, ab. Die Krystalle werden durch Verwitterung rasch violettblau und undurchsichtig und die wässerige Lösung trübt sich, wie die der Kaliumverbindung, unter Ausscheidung eines blaugrünen Niederschlags. Das aus diesem Salz genau wie die entsprechende Kaliumverbindung erhaltene *Mangancyanid-Cyannatrium*, MnCy_3 , 3NaCy , krystallisirt (mit 4 Mol. Wasser) in Octaëdern, die bei auffallendem Licht fast schwarz, bei durchfallendem blaßviolett sind, oder (mit 2 Mol. Wasser) in rothen Prismen. — Fügt man zu einer (aus Ammoniak und Blausäure bereiteten) Lösung von Cyanammonium tropfenweise essigs. Mangan, so entsteht zuerst ein weißer krystallinischer, dann ein grünlicher Niederschlag, welcher letztere der Formel MnCy_3 , NH_4Cy entspricht. Die gelbe Lösung desselben in überschüssigem concentrirtem Cyanammonium enthält zwar das Salz MnCy_3 , $4 \text{NH}_4\text{Cy}$, aber es ist so leicht zersetzbar, daß durch Alkohol oder beim Verdunsten stets wieder die grüne Verbindung abgeschieden wird. — Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Cyanbaryum (durch Auflösen von Barythydrat in concentrirter Blausäure bereitete) mit essigs. Mangan erhält man unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei den vorher beschriebenen Salzen, eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen *Mangancyanür-Cyanbaryum*, MnCy_3 , 2BaCy_2 (bei 100°), in rein blauen, zu concentrischen Gruppen vereinigten Krystallen abscheidet. Es enthält Krystallwasser, ist beständiger als die Alkalisalze, löst sich in kaltem Wasser und wird davon nur langsam zersetzt. Beim längeren Verweilen in der Mutterlauge, rascher beim Erwärmen verwandelt es sich in *Mangancyanid-Cyanbaryum*, 2MnCy_3 ,

Mangancyan-
verbindun-
gen.

3 BaCy₂, welches beim freiwilligen Verdunsten als hellrothe krystallinische Masse anschießt. — *Mangancyanür-Cyancalcium*, MnCy₂, 2 GaCy₂, wird aus einer Mischung von essigs. Mangan mit einer etwas überschüssigen Lösung von Cyancalcium durch Alkohol als blauer krystallinischer Niederschlag gefällt. Aus seiner Lösung in überschüssigem Cyancalcium setzt sich beim Verdunsten in einer kohlensäurefreien Atmosphäre *Mangancyanid-Cyancalcium*, 2 MnCy₂, 3 GaCy₂, als hellrothe krystallinische Masse ab.

Schwefel-
cyanverbin-
dungen.

J. Philipp (1) untersuchte einige Schwefelcyanverbindungen des Quecksilbers. Der weisse, in salpeters. Quecksilberoxyd durch Schwefelcyankalium entstehende, im Ueberschufs beider Salze lösliche Niederschlag ist, wie dies schon Hermes (2) gefunden hat, *Quecksilbersulfocyanid*, (GNS)₂Hg. Am Licht erleidet dieses, als „Pharao-schlange“ allgemeiner bekannt gewordene Salz eine partielle Zersetzung und scheint dann etwas Quecksilbersulfocyanür zu enthalten. Es krystallisirt aus siedendem Wasser, wie auch der heissen Lösung von Quecksilberoxyd in Schwefelblausäure, in perlmutterglänzenden Blättchen. *Schwefelcyanquecksilberkalium*, (GNS)₂HgK, entsteht, wenn man Schwefelcyankalium so lange mit salpeters. Quecksilberoxyd versetzt, bis sich der Anfangs entstehende weisse Niederschlag in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt, und dann erwärmt; oder man löst Quecksilbersulfocyanid unmittelbar in Schwefelcyankalium. Das Salz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich, wird aber durch viel kaltes Wasser unter Abscheidung von Quecksilbersulfocyanid zersetzt. Das schon von Böckmann (3) beschriebene *Cyanquecksilber-Schwefelcyankalium*, (GN)₂Hg, GNSK + 2 H₂O, scheidet sich beim Vermischen concen-

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 86; im Ausz. Berl. acad. Ber. 1867, 206; J. pr. Chem. CI, 180; Zeitschr. Chem. 1867, 552; Chem. Centr. 1867, 410 (auch 967); Bull. soc. chim. [2] VIII, 176; Instit. 1867, 375. —

(2) Jahresber. f. 1866, 295. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXII, 153.

trirter Lösungen beider Bestandtheile als Krystallbrei, aus verdünnten Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen oder feinen Prismen aus. Die Lösung wird weder durch Kali noch durch Ammoniak gefällt. *Jodquecksilber-Schwefelcyankalium*, $\text{HgJ}_2, 2(\text{ENSK}) + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Schwefelcyankalium als gelbliches zerfließliches Salz, welches, wie auch die gesättigte Lösung, durch Wasser unter Abscheidung von gelbem, nach und nach in die rothe Modification übergehendem Quecksilberjodid zersetzt wird. Gleichwohl löst sich das Quecksilberjodid auch in ganz verdünnten Lösungen von Schwefelcyankalium. — Aus einer Lösung, welche neben überschüssigem Schwefelcyankalium Quecksilberchlorid oder -bromid enthält, krystallisirt zuerst Chlor- oder Bromkalium und dann das Doppelsalz von Schwefelcyanquecksilber mit Schwefelcyankalium. Aus concentrirten Lösungen von Quecksilberchlorid und Schwefelcyankalium setzt sich allmählig Schwefelcyanquecksilber ab, umgekehrt entsteht aber auch Quecksilberchlorid, wenn Schwefelcyanquecksilber auf Chlorkalium einwirkt. — Der von Claus (1) als basisches Schwefelcyanquecksilber bezeichnete, durch Ammoniak in einer Lösung von Schwefelcyanquecksilberkalium entstehende gelbe Niederschlag ist nach Philipp *Mercurammoniumoxysulfocyanid*, $\text{NH}_4\text{Hg, ENS, HgO}$. Dieser Körper detonirt beim Erhitzen, wird am Licht bald grau und durch Jodkalium braun. Das von Claus (2) schon untersuchte, von Hermes angezweifelte *Quecksilbersulfocyanür*, $\text{Hg}_2(\text{ENS})_2$, bildet sich beim Vermischen eines großen Ueberschusses von verdünntem, etwas saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul und Schwefelcyankalium. Anfangs scheint sich hierbei stets etwas Quecksilbersulfocyanid und metallisches Quecksilber zu bilden; ist die Flüssigkeit aber hinreichend sauer, so wird der graue oder

(1) Berzelius' Jahresber. XIX, 265. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., IV, 475.

Schwefel-
cyanverbin-
dungen.

schwarze Niederschlag durch längeres Stehen weiß, sofern das Quecksilbersulfocyanid sich mit dem Metall zu Quecksilbersulfocyanür vereinigt. Das Quecksilbersulfocyanür ist weiß, in Wasser unlöslich; es wird mit Alkalien schwarz, löst sich in heißer Salzsäure wie in Schwefelcyanalkalium unter Abscheidung von Quecksilber und verhält sich in der Hitze ähnlich wie das Sulfocyanid, ohne jedoch in gleichem Maße aufzuschwellen.

E. Reynolds (1) hat einige unvollständige und zweifelhafte Angaben gemacht über die Existenz eines mit dem Schwefelcyan isomeren Körpers. Bei Gegenwart von Wasser zerfällt das Schwefelcyanammonium in der Wärme in Schwefelblausäure und Ammoniak; beim Erhitzen für sich bildet sich aber, nach der Gleichung: $\text{GN}(\text{NH}_4)\text{S} = \text{GNS} + \text{NH}_3 + \text{H}$ der mit dem Schwefelcyan isomere krystallisirbare Körper. Derselbe verbindet sich direct mit Platin- und Quecksilberchlorid, sowie mit salpeters. Silber.

W. Skey (2) benutzt die Löslichkeit einiger Schwefelcyanmetalle in Aether zu ihrer Darstellung. Schüttelt man die braune, beim Vermischen von Schwefelcyanalkalium mit einem Kobaltsalz entstehende Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich dieser sogleich blau und hinterläßt dann dunkelblaue Krystalle von Schwefelcyankobalt. Die auch mit Alkohol entstehende blaue Farbe wird durch Quecksilberchlorid, essigs. und unterschweflgs. Natron zerstört. In analoger Weise lassen sich ätherische Lösungen von Schwefelcyaneisen, -Uran, -Molybdän, -Wolfram, -Gold und -Kupfer erhalten. Schwefelcyaneisen (3) löst sich so

(1) Chem. News XV, 287; Bull. soc. chim. [2] VIII, 33. —

(2) Chem. News XVI, 201; Zeitschr. Chem. 1868, 123; Bull. soc. chim. [2] X, 30. — (3) Aus einer Mischung von Eisenchlorid und Schwefelcyanalkalium verflüchtigt sich nach Skey (Chem. News XVI, 180; Zeitschr. Chem. 1867, 735) auf Zusatz eines großen Ueberschusses von Salzsäure eine rothe, Eisen und Schwefelcyan enthaltende Verbindung, welche auf Papier als rother Ring sich absetzt, der seine Farbe nicht beim Erwärmen auf 94°, wohl aber beim Befeuchten

leicht, daß es mittelst Aether der wässerigen Lösung ganz entzogen werden kann. Skey glaubt, daß sich diese Löslichkeit gewisser Schwefelcyanverbindungen in Aether zur Trennung verschiedener Metalle benutzen lasse.

Schwefel-
cyanverbin-
dungen.

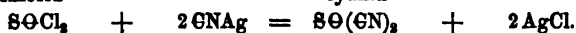
Schwefelcyanäthyl und Schwefelcyanallyl verbinden sich nach L. Henry's vorläufiger Mittheilung (1) unter lebhafter Reaction mit trockenem Bromwasserstoff, das erstere auch mit Jodwasserstoff zu krystallinischen Körpern, die sich ähnlich verhalten wie die entsprechenden Verbindungen der Nitrile und aus denen durch Wasser das Schwefelcyanäthyl oder -Allyl wieder abgeschieden wird. Schwefelcyanallyl wird durch trockenen Jodwasserstoff in eine Masse von Pechconsistenz verwandelt. Mit Chlorwasserstoff scheinen sich beide nicht zu vereinigen. Schwefelcyanallyl giebt mit Bromacetyl eine krystallinische Verbindung.

Schwefligsäurechlorid setzt sich, nach Fr. Gauhe (2), mit Cyansilber unter heftiger, durch Abkühlen zu mäßiger Reaction in Schwefligsäurecyanid und Chlorsilber um :

Schweflig-
säurecyanid.

Schwefligsäure-
chlorid

Schwefligsäure-
cyanid



Behandelt man das Product der Reaction mit absolutem Aether, so löst sich das Schwefligsäurecyanid und krystallisirt dann beim Verdunsten, zuletzt über Schwefelsäure, in langen, bei etwa 70° schmelzenden und sublimirbaren Nadeln. Es hat annähernd das spec. Gew. 1,44 bei 18°, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und sehr leicht in Aether; der Geruch reizt zu Thränen und bewirkt Kratzen im Schlunde. Es zersetzt sich bei längerer Berührung mit der Luft und zerfällt beim Kochen mit

mit Wasser verliert. In Aether löst sich der rothe Körper (dessen Eisengehalt wohl aus dem Papier oder von mit fortgerissenem Eisenchlorid stammt) ohne Farbenänderung. — (1) In der S. 361 angeführten Notiz. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 263; Zeitschr. Chem. 1867, 735; Ann. ch. phys. [4] XIII, 479; Bull. soc. chim. [2] IX, 475.

Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien in Blausäure und schweflige Säure. Wird zur Darstellung des Schwefligsäurecyanids Schwefligsäurechlorid verwendet, welches nicht frei von Phosphoroxychlorid ist (1), so zersetzt sich das dann nur schwer krystallisirende Product sehr schnell.

Säuren
und dahin
Gehöri-
gen.
Electrolyse
organischer
Säuren.

Die gegenwärtige fragmentarische Kenntniss der Wirkung des electrischen Stromes auf organische Säuren ist bekanntlich aus den Untersuchungen von Kolbe (2) und Kekulé (3) hervorgegangen. Kolbe hatte gefunden, dass die einbasischen fetten Säuren unter ganz bestimmten Bedingungen — in concentrirter Lösung des neutralen Alkalisalzes, bei mässiger Stromstärke, sehr genäherten Electroden von grosser Oberfläche, und niedriger nicht erheblich von 0° abweichender Temperatur — in der Weise zerfallen, dass an der negativen Electrode nur Wasserstoff, an der (aus Platin bestehenden) positiven aber Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff als vorwiegende Producte auftreten. Valeriansäure gab z. B. Butyl und Kohlensäure nach der Gleichung $[(C_8H_9) \curvearrowright C_2, O_2 + HO] = H + C_2O_4 + C_8H_9$, welche zeigt, dass bei dieser als normal betrachteten Zersetzung für je 8 Th. Sauerstoff, welche von der wasserfreien Säure aufgenommen werden, 44 Th. Kohlensäure entstehen. Dasselbe Verhältniss ergibt sich aus Kolbe's späteren

(1) Wendet man zur Bereitung des Schwefligsäurechlorids durch Einleiten von schwefliger Säure in Fünffach-Chlorphosphor mindestens 2 Pfund des letzteren an, so erhält man, nach Gauhe's Versuchen, bei sehr oft wiederholter fractionirter Destillation des Products etwa 200 Grm. (statt der berechneten 600 Grm.) an ganz reinem, bei 78 bis 79° siedendem Schwefligsäurechlorid. — (2) Jahresber. f. 1847/48, 558; f. 1849, 335; f. 1860, 245. — (3) Jahresber. f. 1864, 374, 389. Vgl. ferner Jahresber. f. 1866, 86.

Versuchen für Milchsäure, welche neben Kohlensäure Aldehyd (und Wasserstoff?), und für Bernsteinsäure, welche (nach Kekulé's Berichtigung) Aethylen liefert. Nur die Oxydationserscheinungen verfolgend, welche mit der electrischen Zerlegung verbunden sind, hatte Kolbe gleichzeitige Zerlegung des Wassers angenommen, welche den für die Bildung secundärer Producte (Butylen, valerians. Butyl) erforderlichen Sauerstoff liefern sollte. Kekulé sprach dagegen aus, daß die Oxydation der organischen Säure immer als secundäre Reaction zu betrachten ist, welcher die Zerlegung des Salzes in Metall und Säurerest vorhergeht, daß der oxydirende, am positiven Pol verwendbar werdende Sauerstoff nur von dem Säurerest stammt, welcher an demselben Pol auftritt, und daß er daher der Menge des am negativen Pol abgeschiedenen Metalls (oder Wasserstoffs) äquivalent sein muß. Kekulé zeigte, wie sich auf Grund dieser Annahme der normale Gang der Oxydation für ein- und zweibasische Säuren mit Wahrscheinlichkeit vorherbestimmen läßt, wiewohl der Erfolg nach der Natur der abgeschiedenen Gruppen durch secundäre Veränderungen modificirt werden kann. E. A. Bourgoin (1) hat nun das Gesetz der electrolytischen Zerlegung organischer Säuren experimentell festzustellen gesucht und die folgenden allgemeinen, mit Kekulé's Ansicht im Wesentlichen übereinstimmenden Resultate erhalten: Das Wasser ist kein Electrolyt; es fungirt bei der Electrolyse

(1) Die vollständige, mit Ausnahme der Aepfelsäure, alle Resultate enthaltende Abhandlung findet sich Ann. ch. phys. [4] XIV, 157. Das Allgemeine über Electrolyse Compt. rend. LXV, 892; LXVII, 94; Bull. soc. chim. [2] IX, 84; X, 202; J. pharm. [4] VII, 20; Zeitschr. Chem. 1868, 112. — Electrolyse der Ameisensäure Bull. soc. chim. [2] IX, 88; — der Essigsäure Compt. rend. LXV, 998; Zeitschr. Chem. 1868, 112; — der Benzoesäure Bull. soc. chim. [2] IX, 431; X, 209; — der Oxalsäure Bull. soc. chim. [2] X, 3; Compt. rend. LXVII, 97; — der Bernsteinsäure Bull. soc. chim. [2] IX, 801; — der Aepfelsäure Bull. soc. chim. [2] IX, 427; — der Weinsäure Compt. rend. LXV, 1144; Zeitschr. Chem. 1868, 309.

Electrolyse
organischer
Säuren.

nur als Lösungsmittel oder indem es sich mit Atomgruppen verbindet. Der electriche Strom wirkt in gleicher Weise auf unorganische und organische Säuren und deren Salze; er scheidet an der negativen Electrode das positive Element (Metall oder Wasserstoff), an der positiven Electrode den Säurerest ab, welcher dort in wasserfreie Säure und Sauerstoff zerfällt. Die Menge der abgeschiedenen Säure ist der Dauer des Stroms, die Menge des disponiblen Sauerstoffs in der *neutralen oder sauren* Flüssigkeit der zerlegten Säure proportional. Secundäre Vorgänge sind: der Uebergang des Säureanhydrids in Hydrat durch Aufnahme von Wasser und die Oxydation des Anhydrids durch den von der Säure stammenden Sauerstoff, welche Bourgoin als die charakteristische Reaction der organischen Säuren bezeichnet. Er drückt diese Vorgänge durch die nachstehenden Gleichungen aus, für welche wir ebenso wie im Folgenden, die von ihm gewählten Formeln beibehalten:

Essigs. Kali

Electrolytische Zersetzung $C_4H_5KO_4 = (C_4H_5O_3 + O) + K.$

Characteristische Oxydation $2C_4H_5O_3 + O_2 = 2C_2O_4 + C_4H_4.$

Bernsteins. Kali

Electrolytische Zersetzung $C_8H_4K_2O_8 = (C_8H_4O_6 + O_2) + K_2.$

Characteristische Oxydation $C_8H_4O_6 + O_2 = 2C_2O_4 + C_4H_4.$

Die Producte der normalen Oxydation können aber weiter oxydirt werden, und in der Regel findet diese abnorme Oxydation gleichzeitig mit der normalen statt, da mit der Bildung von Säurehydrat Sauerstoff überschüssig wird. Lösungen von Alkalihydrat scheinen den Strom besser zu leiten als die organischen Alkalisalze; in alkalischen Flüssigkeiten erfolgt daher reichlichere Abscheidung von Sauerstoff und kräftigere Oxydation. Bourgoin constatirte endlich, daß bei der Electrolyse organischer Säuren die Zersetzung (im Gegensatz zu den unorganischen) vorzugsweise in der Umgebung des positiven Pols erfolgt, und daß die abgeschiedene Säure sich (wie die unorganischen) an demselben Pol concentrirt.

Der von Bourgoïn angewandte electrolytische Apparat machte es möglich, die Vermischung der Flüssigkeiten, welche die positive und negative Electrode umgeben, zu vermeiden, diese Lösungen in jeder Phase zu untersuchen und die an beiden Electroden auftretenden Gase gesondert zu sammeln. Er besteht aus einer graduirten, am Boden mit einer Oeffnung von $\frac{4}{10}$ MM. Durchmesser (1) versehenen Glasröhre, die mit einem Caoutchouc-pfropf verschlossen ist, in welchem eine Gasleitungsröhre, ein capillarer Heber und ein Platindraht befestigt sind; der letztere endigt in das als positive Electrode dienende Platinblech. Diese Röhre wird in eine zweite weitere mit ähnlichem Verschluss eingesetzt, in welche die negative Electrode eintaucht. Steht bei der Füllung mit gleichen Volumen der Lösung das Niveau in der äußeren Röhre etwas höher und läßt man aus der inneren Röhre das Gas unter einem entsprechenden Druck ausströmen, so ist eine Vermischung beider Flüssigkeiten nicht wohl möglich (2). — In diesem Apparat unterwarf Bourgoïn einige einbasische und zweibasische Säuren der Einwirkung eines mäßigen Stroms (von vier gewöhnlichen Elementen). Zur Feststellung des Vorgangs wurden die am positiven Pol entweichenden Gase zeitweilig gesammelt und analysirt und in Proben der Lösungen aus beiden Zellen der Gehalt an Alkali und Säure bestimmt. Alle Versuche wurden mit sehr kleinen (nicht über 60 CC. betragenden) Mengen der Lösungen ausgeführt, entweder bei gewöhnlicher Temperatur (diese ist nicht angegeben), oder auch in der Wärme (bei Aepfelsäure). Die beiden Electroden blieben 15 bis

(1) An einer anderen Stelle der Abhandlung sind 3-4 MM. Durchmesser angegeben. — (2) Wurde in diesem Apparate verdünnte (82 pC. Hydrat enthaltende) Schwefelsäure 48 Stunden electrolysirt, so enthielt die positive Zelle $\frac{2}{3}$ der ursprünglich im ganzen Apparat vorhandenen Schwefelsäuremenge; nach 36 stündiger Electrolyse von (etwa 14 pC. Hydrat enthaltender) Kalilauge waren $\frac{2}{3}$ des Kali's in der negativen Zelle enthalten.

Electrolyse
organischer
Säuren.

18 Centimeter von einander entfernt, der Widerstand war daher ein sehr bedeutender. Nur bei der Electrolyse der freien Säuren, welche mit Ausnahme der Oxalsäure sehr schwierig zersetzt werden, wurden die Electroden bis auf einen geringen Abstand genähert und eine unten offene Röhre als positive Zelle angewandt. Da hiernach Bourgoin's Verfahren in fast allen Punkten von demjenigen abweicht, welches Kolbe beschrieben hat, so ist es nicht auffallend, daß auch die Resultate nicht dieselben sind. Insbesondere ist anzuführen, daß bei Befolgung von Kolbe's Angaben kein Sauerstoff am positiven Pol entwickelt wird, während dieser bei Bourgoin's Versuchen fast stets in reichlicher Menge auftrat. — Im Folgenden stellen wir Bourgoin's einzelne Resultate zusammen, bezüglich der detaillirten Darlegung Seiner Versuche und Analysen auf die Abhandlung verweisend :

Ameisensäure :

Am positiven Pol beobachtete
Producte

- | | |
|---|-----------------------------|
| a) Neutrales ameisens. Natron. 37 Th. Salz, 63 Th. Wasser | Kohlensäure und Sauerstoff. |
| b) Neutrales ameisens. Kali und Kalihydrat | Kohlensäure. |
| c) Säurehydrat mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt | Kohlensäure und Sauerstoff. |

Essigsäure :

- | | |
|--|---|
| a) Essigs. Kali. 47 Th. Salz, 53 Th. Wasser *) | Kohlensäure und Kohlenoxyd. |
| b) Essigs. Kali u. Kalihydrat, gleiche Moleküle | nur Sauerstoff. |
| c) 2 Mol. essigs. Kali, 1 Mol. Kalihydrat | Kohlensäure, Aethylwasserstoff (= s. g. Methyl) u. wenig Kohlenoxyd. |
| d) Säurehydrat, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt | Sauerstoff, wenig Kohlensäure, Kohlenoxyd und Spuren von Kohlenwasserstoffen. |

*) Am negativen Pol schieden sich zerfließliche Krystalle ab, von der Zusammensetzung $3\text{C}_6\text{H}_5\text{KO}_4 + \text{KHO}_2$.

Benzoësäure :

- | | |
|--|--|
| a) Benzoës. Kali, in neutraler und alkalischer Lösung schwierig zersetzbar | Sauerstoff, kleine Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd und zuweilen von Acetylen. Oefters trat der Geruch nach Bittermandelöl auf. Phenyl war nicht nachzuweisen. |
|--|--|

Am positiven Pol beobachtete
Producte
nur Sauerstoff.

Elektrolyse
organischer
Säuren.

- b) Freie Säure in der kalt bereiteten Lösung

Oxalsäure :

- | | |
|--|---|
| a) Neutrales oxals. Kali | Kohlensäure, später auch Sauerstoff. |
| b) Neutrales oxals. Kali und Kalihydrat | Zuerst Sauerstoff, später auch Kohlensäure. |
| c) Freie Säure wird leicht und vollständig zu Kohlensäure oxydirt. | |

Bernsteinsäure :

- | | |
|--|---|
| a) Neutrales bernsteins. Natron | Sauerstoff, wenig Kohlensäure und Kohlenoxyd. |
| b) Neutrales bernsteins. Natron mit $\frac{1}{2}$ oder 1 Mol. Natronhydrat | Sauerstoff und Kohlenoxyd, später auch Kohlensäure. |
| c) 4 Mol. bernsteins. Natron, 1 Mol. Natronhydrat (50 Th. bernsteins. Salz, 8,1 Th. Natronhydrat, 50 Th. Wasser) | Kohlensäure, Sauerstoff, Aethylen mit wenig Acetylen und Spuren von Kohlenoxyd. |
| d) Freie Säure (schwierig oxydirbar) | Sauerstoff, wenig Kohlensäure und Kohlenoxyd. |

Aepfelsäure (1) :

- | | |
|---|--|
| a) Neutrales äpfels. Kali. 142 Th. Salz, 404 Th. Wasser | Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Flüssigkeit enthält Aldehyd und wenig Essigsäure. Die Lösung in der Zelle des negativen Pols bräunt sich.
Ebenso. |
| b) Aepfels. Kali 4 Mol., Kalihydrat 1 Mol. | |
| c) Freie Säure (wird langsam versetzt) | Ebenso (ohne Bräunung). |

Weinsäure :

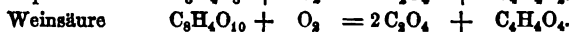
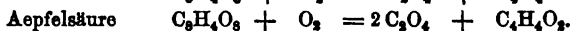
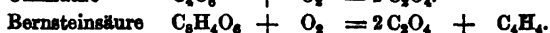
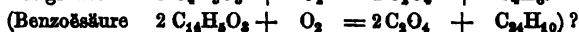
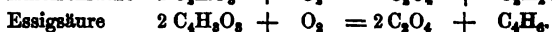
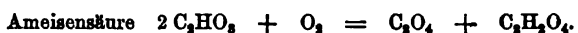
- | | |
|--|--|
| a) Neutrales weins. Kali. 68 Th. Salz, 82 Th. Wasser | Vorwiegend Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff; Abscheidung von saurem weins. Kali. |
| b) Weins. Kali 4 Mol., Kalihydrat 1 Mol. | Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd, Sauerstoff, Spuren von Aethylwasserstoff; die Flüssigkeit enthält essigs. Kali. |
| c) Freie Säure | Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff; die Flüssigkeit enthält Essigsäure. |

Auf Grund dieser Beobachtungen giebt Bourgoin für die primäre charakteristische Oxydation der angeführten Säuren die folgenden Gleichungen, welche mit den

(1) Die auf Aepfelsäure bezügliche Notiz findet sich auch Ann. ch. phys. [4] XIV, 480.

Electrolyse
organischer
Säuren.

von Kolbe und Kekulé ermittelten Thatsachen vollkommen übereinstimmen :



Bourgoin (1) zieht aber aus diesen Resultaten, insbesondere aus dem Verhalten der Ameisensäure, welche am positiven Pol keinen Wasserstoff, und dem der Benzoëssäure, welche kein Phenyl liefert, den Schluss, daß die Abscheidung solcher Gruppen, die als Radicale betrachtet werden, keine allgemeine Wirkung des electrischen Stromes ist. Eine Mischung gleicher Molecüle von ameisens. und essigs. Salz gab am positiven Pol nicht (analog dem Aethylwasserstoff aus essigs. Salz) den erwarteten Methylwasserstoff, und eine Mischung gleicher Molecüle von ameisens. und benzoës. Salz nicht das erwartete Benzol (Phenylhydrür), sondern nur die Oxydationsproducte der einzelnen Säuren. Die auf diesem Wege bereits realisirten Synthesen (2) betrachtet Bourgoin als Ausnahmen. Er schließt, daß die electrolytische Zersetzung keinen Aufschluss über die Constitution der organischen Säuren giebt, und daß die (nach Seiner Meinung von den Resultaten der Electrolyse ausgehende) Annahme der zusammengesetzten unorganischen und organischen Radicale, welche gegenwärtig allgemeine Gültigkeit haben, sowie die darauf beruhenden sogenannten rationellen Formeln ohne allen wissenschaftlichen Werth sind.

Wir schließen hier eine Mittheilung von Berthelot (3) über die Electrolyse der Aconitsäure an. Ber-

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 74; X, 108; Zeitschr. Chem. 1868, 122; Chem. Centr. 1868, 480. — (2) Jahresber. f. 1855, 572. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 26.

thelot hatte erwartet, daß diese Säure, der allgemeinen Regel entsprechend, nach der Gleichung :

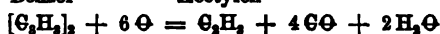
Aconitsäure



zerfallen und der abgeschiedene Kohlenwasserstoff sich zu Benzol verdoppeln würde. Er erhielt jedoch bei der Electrolyse einer concentrirten stark alkalischen Lösung von aconits. Kali am positiven Pol nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und wenig Acetylen, aber keine Spur von Benzol, dessen Verschwinden sich durch die Gleichung :

Benzol

Acetylen



erklären läßt.

Da Ameisensäure und unterschweflige Säure durch dieselbe Reaction, nämlich durch Einwirkung von feuchter Kohlensäure oder schwefliger Säure auf Natriumamalgam, die unterschweflige Säure auch aus Zink und schwefliger Säure entstehen, so versuchte A. Dupré (1), wiewohl vergeblich, die Synthese der Ameisensäure mittelst wässriger Kohlensäure und Zink. Dagegen bildeten sich Spuren von Ameisensäure beim längeren (12- bis 60 stündigen) Erhitzen von reiner Kohle mit einer Lösung von kohlen. Alkali auf 100 bis 150°.

Ameisen-
säure.

Nach E. Th. Chapman (2) bildet sich bei der Oxydation von Kohle (geglühtem Kienrufs) mittelst wässerigem übermangans. Kali (unter Zusatz von nur so viel Schwefelsäure, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt) etwas Ameisensäure.

Derselbe (3) überzeugte sich ferner, daß die Ameisen-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 291; Zeitschr. Chem. 1867, 510; Chem. Centr. 1867, 652; Bull. soc. chim. [2] IX, 58. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 133; Zeitschr. Chem. 1867, 240; J. pr. Chem. CI, 396; Chem. Centr. 1867, 651; Ann. ch. phys. [4] XI, 492; Bull. soc. chim. [2] VIII, 55; N. Arch. ph. nat. XXIX, 78. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 289; Zeitschr. Chem. 1867, 511; J. pr. Chem. CI, 384; Zeitschr. anal. Chem. VII, 129; Chem. Centr. 1867, 750; Bull. soc. chim. [2] IX, 59.

säure durch Chromsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, woraus sich erklärt, warum bei der Oxydation von Glycerin mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure bald mehr, bald weniger Ameisensäure erhalten wird. Bei Anwendung verdünnter Lösungen und in etwas niedriger Temperatur erhält man keine, mit concentrirten Flüssigkeiten dagegen ziemlich viel Ameisensäure, soferne dieselbe in der eintretenden höheren Temperatur mit der sich gleichzeitig entwickelnden Kohlensäure der Einwirkung der Chromsäure durch Verflüchtigung entzogen wird.

Aethyl-
ameisensäure.

Trockenes Kohlenoxydgas wird nach Berthelot (1) bei gewöhnlicher Temperatur durch in absolutem Alkohol gelöstes Baryumalkoholat langsam absorbiert, unter Bildung von *äthylameisens. Baryt*, $G(G_2H_5)BaO_2$, der mit dem propions. Baryt isomer, aber in absolutem Alkohol löslich ist und durch Wasser sofort in Alkohol und ameisens. Baryt zersetzt wird. Auch wasserfreies Natriumalkoholat absorbiert Kohlenoxydgas unter Bildung eines *äthylameisens. Salzes*, neben einer kleinen Menge von propions. Salz.

Methyl-
aldehyd.

A. W. Hofmann (2) hat gezeigt, daß der bis jetzt unbekannte *Methylaldehyd* sich leicht bildet, wenn ein mit Holzgeistdämpfen beladener Luftstrom mit einer glühenden Platinspirale zusammentrifft. Der Boden einer starken dreihalsigen Zweiliterflasche ist bis zur Höhe von etwa 5 Centimetern mit einer Schicht erwärmten Methylalkohols bedeckt. In den einen Hals der Flasche ist mittelst eines Korks eine bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit niedergehende Glasröhre befestigt; der zweite Hals trägt an

(1) Bull. soc. chim. [2] VI, 1; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 124. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 350; Berl. acad. Ber. 1867, 665; Zeitschr. Chem. 1868, 6; J. pr. Chem. CIII, 246; Chem. Centr. 1868, 155; Compt. rend. LXV, 555; Instit. 1867, 333; N. Arch. ph. nat. XXX, 853; J. pharm. [4] VI, 331; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 156; Phil. Mag. [4] XXXIV, 540; Chem. News XVI, 285; Sill. Am. J. [2] XLV, 249.

einem lose aufsitzenden Kork die gleichfalls beinahe auf die Flüssigkeit reichende Platinspirale; mit dem dritten Hals endlich steht ein kleiner Kühlapparat in Verbindung. Das untere Ende der Kühlröhre ist in eine zweifach-tubulirte Vorlage eingepaßt, welche ihrerseits wieder mit ein paar (Wasser enthaltenden) Waschflaschen zusammenhängt. Die letzte Waschflasche ist mit einem aspirirenden Wasserhahne in Verbindung, welcher durch das ganze System einen kräftigen Luftstrom saugt. Taucht man nun die Platinspirale glühend in die dreihalsige Flasche, so giebt sich schon nach einigen Augenblicken die flammenlose Verbrennung der Dämpfe des Methylalkohols durch einen stechenden, Nase und Augen reizenden Geruch zu erkennen; gleichzeitig erwärmt sich der ganze Apparat und nach kurzer Frist rinnen die ersten Tropfen in die Vorlage nieder. Die Bildung des Methylaldehyds ist nunmehr in vollem Gange und bei geeignet regulirtem Luftstrom läßt sich das Metall tagelang bei mäßiger Rothgluth erhalten und man kann leicht 80 bis 100 Grm. eines an Methylaldehyd reichen Destillats gewinnen. Statt den Luftstrom durch einen Saughahn zu reguliren, kann man sich auch des Blasebalgs einer Glasbläserlampe bedienen, wobei indessen eine schwache Explosion eintreten kann. Die in der Vorlage sich sammelnde Flüssigkeit giebt, mit etwas Ammoniak und salpeters. Silber versetzt, beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel; mit einigen Tropfen Kalilauge erhitzt wird sie gelb und es scheiden sich gelbbraune, nach Aldehydharz riechende Oeltropfen aus. Sättigt man dieselbe mit Schwefelwasserstoff, so trübt sie sich nach und nach unter Abscheidung eines schwach knoblauchartig riechenden Körpers, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit mit demselben Volum concentrirter Salzsäure löst und dann beim Erkalten als eine Masse verfilzter Nadeln wieder herauskrystallisirt. Diese Krystalle, deren Analyse der Formel CH_3S entspricht, schmelzen bei 218° , verflüchtigen sich ohne Zersetzung und lösen sich sehr schwer in

siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Hofmann erwähnt selbst (1), daß bei der Leichtigkeit, mit welcher die Aldehyde sich polymerisiren, die Frage über die wirkliche Existenz des Methylaldehyds und seine Beziehung zum Dioxymethylen an die Ermittlung seiner Dampfdichte geknüpft ist, um damit das Moleculargewicht festzustellen. Die Schwefelverbindung hat alle Eigenschaften des von Girard (2) durch Reduction von Schwefelkohlenstoff und von A. Husemann (3) durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Jodmethylen erhaltenen und als Dimethylensulfür bezeichneten Körpers. — E. Mulder (4) fand, daß der (wahrscheinlich mit dem Keton der Ameisensäure identische) Methylaldehyd auch bei der trockenen Destillation von ameisens. Kalk sich bildet.

Essigsäure.

C. F. Richter (5) findet es zur Darstellung von reiner Essigsäure aus Holzessig vorthellhaft, diesen mit kohlen. Baryt und zuletzt mit Barythydrat zu sättigen. Das durch Abdampfen krystallisirt erhaltene Barytsalz zerfällt bei der Röstung zu Pulver, ohne Säure zu verlieren.

Essigs.
Natron.

R. Böttger (6) machte einige Angaben über das Verhalten übersättigter Lösungen von essigs. Natron (7). Schmilzt man das krystallisirte Salz unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, gießt man diese Flüssigkeit in ein erwärmtes Kölbchen, das zu $\frac{3}{4}$ davon gefüllt wird, erhitzt dann zum Sieden und verschließt sogleich mit einem Baumwollpfropf, so bewahrt sie ihren Zustand, wie es scheint, unbegrenzte Zeit, erstarrt aber bei der Berührung mit einem festen Körper augenblicklich unter sehr bedeutender, bis zu 40° betragender Temperaturzunahme.

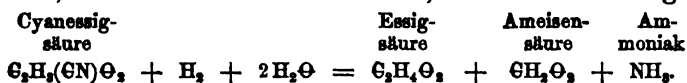
(1) Vgl. auch Zeitschr. Chem. 1868, 255 und Bemerkungen von Geuther, Zeitschr. Chem. 1868, 159. — (2) Jahresber. f. 1856, 294. — (3) Jahresber. f. 1862, 434. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 265. — (5) Aus Deutsche Industriezeitung 1866, 333 in Dingl. pol. J. CLXXXII, 174; Bull. soc. chim. [2] VI, 493. — (6) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1865-66, 49; J. pr. Chem. CI, 288; Zeitschr. Chem. 1868, 96; Chem. Centr. 1868, 319; N. Repert. Pharm. XVI, 568; Bull. soc. chim. [2] VIII, 317. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1866, 805.

Geuther (1) kommt bei einer kritischen Besprechung von Frankland und Duppa's synthetischen Untersuchungen über Aether (2) zu dem Ergebniss, dass die Aethyllessigsäure dieser Chemiker von der Buttersäure und die Amylessigsäure von der Oenanthylsäure verschieden ist.

Aethyllessigsäure.

Cyanessigsäure zerfällt, nach C. G. Wheeler (3), bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure in Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak, nach der Gleichung:

Cyanessigsäure.



Th. Meves (4) untersuchte einige Salze der Cyanessigsäure. Die Säure selbst wurde erhalten durch Erhitzen von 250 Grm. monochloressigs. Aethyl mit einer Lösung von 300 Grm. Cyankalium in 1200 Grm. Wasser im Oelbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Blausäure, Verdampfen der genau neutralisirten dunkelbraunen Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums, Abfiltriren des ausgeschiedenen schwarzen Niederschlags und wiederholtes Behandeln des nochmals verdampften und mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrats mit Aether. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen nach der Entfernung des Aethers die rohe Cyanessigsäure als dunkelbraune Flüssigkeit, welche (zur Entfernung von etwa gebildeter Malonsäure) mit kohlen. Bleioxyd behandelt, filtrirt und nach der Ausfällung des Blei's mit Schwefelwasserstoff zuerst im Wasserbad, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure verdampft wird. Die so erhaltene krystallisirte, nur noch weingelb gefärbte Cyanessigsäure bildet mit Metall-

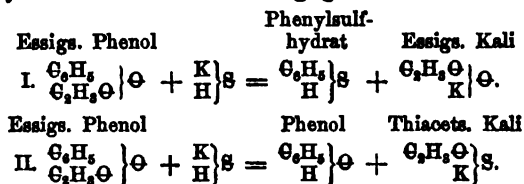
(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. III, 295; Zeitschr. Chem. 1866, 439; Arch. Pharm. [2] CXXIX, 37. — (2) Jahresber. f. 1865, 304; ferner Chem. Soc. J. [2] IV, 395; J. pr. Chem. CI, 50; Chem. Centr. 1867, 193, 209. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 69; Bull. soc. chim. [2] VIII, 116. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 201; Zeitschr. Chem. 1867, 608; Bull. soc. chim. [2] IX, 473.

oxyden, mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxyds, in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Untersucht wurden :

Cyanessigs. Kali,	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})\text{K}\Theta$, zerflüchtiglich.
" Baryt,	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})\text{Ba}\Theta$, nicht gut krystallisierbar.
" Zink,	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})\text{Zn}\Theta + \text{H}_2\Theta$, undeutlich krystall.
" Kupfer,	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})\text{Cu}\Theta$, grüne Nadeln.
" Silber,	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})\text{Ag}\Theta$, schwefelgelber Niederschlag.
" Quecksilber,	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})\text{Hg}\Theta + \text{Hg}_2\Theta$, weißes Pulver.
" Blei,	$2 \text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})\text{Pb}\Theta + \text{H}_2\Theta$, spieförmige Krystalle.

Thiacetessigsäure.

Bringt man, nach A. Kekulé (1), essigs. Phenyl mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zusammen, so tritt Erwärmung ein und durch Wasser wird dann Phenol ausgeschieden, während die Lösung thiaccets. Kali enthält. Der doppelte Austausch findet also nicht nach der Gleichung I zwischen dem Metall des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums und dem Radical Phenyl statt, wie zu erwarten stand, wenn das Phenol eine den einatomigen Alkoholen völlig analoge Verbindung wäre, sondern sie erfolgt nach der Gleichung II, d. h. das Radical Acetyl tauscht seinen Platz gegen Wasserstoff aus :



Diese Reaction zeigt, daß der Sauerstoff des Phenols mit dem Benzolrest C_6H_5 in Verbindung bleibt, und daß bei den aromatischen Substanzen der Sauerstoff des Wasserrestes $\text{H}\Theta$ mit dem Kohlenstoff viel fester zusammenhängt, als bei den entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.

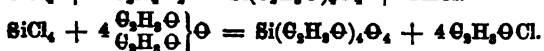
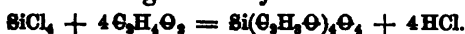
Kieselsäure-
anhydrid.

C. Friedel und A. Ladenburg (2) haben das dem

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 196; Bull. soc. chim. [2] VIII, 352. —

(2) Bull. soc. chim. [2] VII, 218; Compt. rend. LXIV, 84; J. pharm. [4] V, 349; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 174; Zeitschr. Chem. 1867, 110; J. pr. Chem. CL, 446; Chem. Centr. 1867, 741.

normalen kiesel. Aethyl, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\Theta_4$, entsprechende Kieselessigsäure-Anhydrid, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_3\Theta)_4\Theta_4$, dargestellt. Es entsteht bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Essigsäurehydrat oder Essigsäureanhydrid nach den Gleichungen :



Kieselessig-
säure-
Anhydrid.

Am besten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Eisessig und Essigsäureanhydrid mit etwas weniger als der theoretischen Menge Chlorsilicium in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr, so lange sich noch Salzsäure entwickelt. Beim Erkalten schießt dann entweder sogleich oder nach einigen Stunden das Anhydrid in, wie es scheint, dem quadratischen System angehörnden Krystallen an. Es wird mit kleinen Mengen von wasser- und alkoholfreiem Aether gewaschen, schliesslich im Luftstrom getrocknet und bildet dann eine weisse krystallinische Masse, die an der Luft sehr rasch Wasser anzieht und sich damit unter heftigem Zischen in Essigsäure und gallertartige Kieselsäure zersetzt. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt es bei 160 bis 170° in übergehendes Essigsäureanhydrid und rückständige, durch Kohle gefärbte Kieselsäure; unter einem Druck von 5 bis 6 Millimeter Quecksilber destillirt es dagegen bei 148° als weisse, bei 110° schmelzende, krystallinische Masse. Durch Alkohol wird es unter Bildung von essigs. Aethyl und Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zerlegt; in wasser- und alkoholfreiem Aether löst es sich leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten; erhitzt man diese Lösung auf 200°, so findet eine Zersetzung in Essigsäureanhydrid und Kieselsäure statt. Mit trockenem Ammoniak entsteht Acetamid und Kieselsäure. Ein Aethylderivat des Kieselessigsäureanhydrids ist das von Friedel und Crafts (1) beschriebene kiesel. Acetyltriäthyl, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_3)_3\Theta_4$. — Wendet man zur

(1) Jahresber. f. 1866, 491.

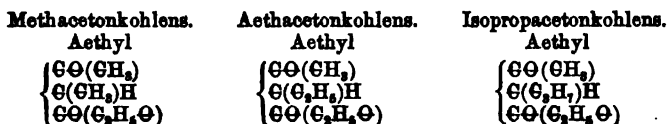
Darstellung des Anhydrids wasserhaltige Essigsäure an, so erhält man eine gallertartige Masse, welche vielleicht aus gemischten, den Polysiliciumsäuren entsprechenden Anhydriden besteht. — Beim Erhitzen von Dreifach-Chlorphosphor mit Essigsäureanhydrid entsteht ein weißes Pulver, welches außer phosphoriger Säure und Essigsäure auch Chlor enthält und das bei stärkerem Erhitzen sich zersetzt; mit Chlortitan entsteht ebenfalls ein fester Körper. — Von der Existenz des Kieselessigsäureanhydrids ausgehend vermuthen Friedel und Ladenburg, daß bei der von Broughton (1) beobachteten Bildung des Essigsäureanhydrids durch Erhitzen von trockenem essigs. Blei mit Schwefelkohlenstoff auf 160°, zuerst nach der Gleichung $\text{CS}_2 + 4 \text{C}_2\text{H}_3\text{PbO}_2 = 2 \text{Pb}_2\text{S} + 6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_4$ das dem orthokohlens. Aethyl entsprechende gemischte Anhydrid entstehe, welches dann bei der Temperatur der Reaction in Kohlensäure und Essigsäureanhydrid zerfalle.

Isoprop-
essigsäure
und
Verwandtes.

E. Frankland und B. F. Duppä (2) haben Ihre synthetischen Untersuchungen über Aether (3) auch auf die Producte der Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf essigs. Aethyl ausgedehnt. Erhitzt man die nach dem früher (4) angegebenen Verfahren erhaltenen natriumhaltigen Derivate des essigs. Aethyls 24 Stunden lang mit überschüssigem Isopropyljodür auf dem Wasserbade und destillirt sodann (nach Entfernung des unter 100° siedenden, aus essigs. Aethyl, Isopropyljodür und Isopropyläthyläther bestehenden Antheils) den Rückstand mit stark verdünnter Schwefelsäure, so geht mit den Wasserdämpfen ein süß schmeckendes Oel über, welches, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt, in zwei Körper zerfällt, von denen der eine A bei etwa 200°, der andere

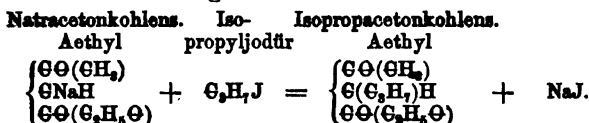
(1) Jahresber. f. 1863, 800. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 102; Compt. rend. LXIV, 249; Ann. ch. phys. [4] XI, 487; Zeitschr. Chem. 1867, 119; J. pr. Chem. CI, 50; Chem. Centr. 1867, 673. — (3) Jahresber. f. 1865, 304. — (4) Ebendasselbst.

B bei 135° siedet. Die Verbindung A ist *isopropacetonekohlenz. Aethyl*, $C_9H_{16}O_3$, welches, wie sich aus den folgenden Formeln ergibt, mit dem in analoger Weise erhaltenen methaceton- und äthacetonkohlenz. Aethyl homolog ist:

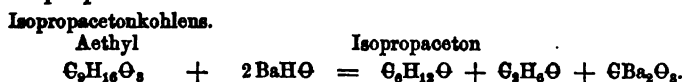


Isoprop-
analogie
und
Verwandten.

Die Bildung des isopropacetonekohlenz. Aethyls entspricht der Gleichung:



Es ist eine farblose, etwas ölige, nach feuchtem Stroh riechende und scharf schmeckende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,98046 bei 0°, dem Siedepunkt 201° bei 0,7584 MM. Druck und der Dampfdichte 5,94 (ber. 5,92). Es löst sich nicht in Wasser, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, wirkt nicht auf das polarisirte Licht und zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser unter Bildung von Kohlensäure, Alkohol und Isopropacetone:

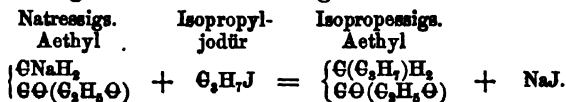


Das *Isopropacetone*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}(\text{CH}_3)$, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von stark campherartigem Geruch, brennendem Geschmack, dem spec. Gew. 0,81892 bei 0°, dem Siedepunkt 114° bei 0,7584 MM. Druck und der Dampfdichte 3,455 (gefunden 3,48).

Es löst sich nur wenig in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether, reducirt nicht salpeters. Silber in der Siedehitze und verbindet sich mit zweifach-schweflgs. Natron zu einer weissen Krystallmasse. Es ist isomer mit dem Methylvaleral (Siedepunkt 120°) und dem Aethylbutyral (Siedepunkt 128°). — Der bei 135° siedende An-

Isoprop-
essigsäure
und
Verwandten.

theil B besteht aus *isopropessigs. Aethyl*, $C_7H_{14}O_2$, dessen Bildung nach der Gleichung :



erfolgt. Es ist eine öartige, kaum in Wasser lösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,8882 bei 0°, 0,87166 bei 18°, dem Siedepunkt 134 bis 135° bei 0,7584 MM. Druck und der Dampfdichte 4,49 (gefunden 4,64). Es riecht genau wie das isomere valerians. Aethyl und wird durch alkoholische Kalilösung leicht unter Bildung von Isopropessigsäure, $C_6H_{12}O_2 = \left\{ \begin{array}{l} \text{C(C}_2\text{H}_7\text{)H}_2 \\ \text{C(C}_2\text{H}_5\text{)O} \end{array} \right\}$, zersetzt. Diese ist eine öartige, in Wasser etwas lösliche, ganz wie die Valeriansäure aus Amylalkohol riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,95357 bei 0°, dem Siedepunkt 175° und der Dampfdichte 3,52 (gefunden 3,479). Das Silbersalz, $C_6H_5AgO_2$, bildet perlmutterglänzende, ziemlich lichtbeständige, bei 10° in 534 Th. Wasser lösliche Schuppen. Der einzige Unterschied, den die Isopropessigsäure von der Valeriansäure aus Amylalkohol zeigt, besteht darin, daß die erstere optisch inactiv ist, während die aus linksdrehendem Amylalkohol bereitete Valeriansäure rechtsseitige Rotation zeigt. Frankland und Duppa halten es demnach für wahrscheinlich, daß die von Wurtz untersuchte inactive Valeriansäure auch aus optisch unwirksamem Amylalkohol gewonnen war (1).

Aceton und
Derivate.

E. Mulder (2) stellte einige Versuche an über das Verhalten der Umsetzungsproducte von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton, um die Constitution des von Hlasiwetz (3) als sulfocarbamins. Schwefelacetyl-Schwe-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 498; f. 1855, 614. — (2) Aus Scheikund. Aanteekeningen I (Afl. 4), 176 in J. pr. Chem. CI, 401; Zeitschr. Chem. 1868, 52; Chem. Centr. 1868, 164; Bull. soc. chim. [2] IX, 219. — (3) Jahresber. f. 1850, 394.

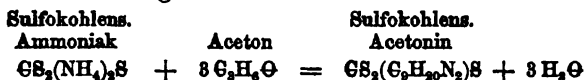
felcyanacetonyl, $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}, \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2 + 4 (\text{C}_2\text{H}_5, \text{GNS})$, von Städeler (1) dagegen als das Sulfhydrat des Carbothiacetonins, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2, \text{H}_2\text{S}$ betrachteten Körpers aufzuhellen. Die Umsetzungsproducte des Ammoniaks mit Schwefelkohlenstoff sind :

Sulfokohlens.
Ammoniak
 $\text{CS}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}$

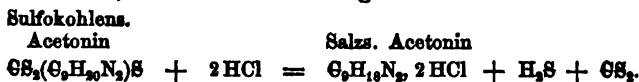
Sulfocarbamins.
Ammoniak
 $\text{CS}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$

Schwefelcyan-
ammonium
 $\text{CN}(\text{NH}_4)\text{S}$.

Schwefelcyanammonium ist ohne Einwirkung auf das Aceton; sulfocarbamins. Ammoniak erzeugt damit einen neuen, unten erwähnten Körper, mittelst sulfokohlens. Ammoniak und Aceton bildet sich dagegen die von Hlasiwetz beschriebene Verbindung. Mulder betrachtet nun diese letztere in Uebereinstimmung mit ihrem Verhalten als *sulfokohlens. Acetonin* (trisulfokohlens. Acetonium oder Schwefelkohlenstoff - Schwefelacetonium) $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_3 = \text{CS}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)\text{S}$ und die Bildung desselben erklärte sich dann aus der Gleichung :



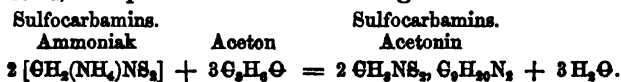
Das sulfokohlens. Acetonin löst sich in Aceton und in Alkohol und zeigt in der alkoholischen Lösung die Reactionen eines sulfokohlens. Salzes. Beim Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak entsteht, neben Zersetzungsproducten des Acetons, auch Schwefelcyanammonium. Bei der Behandlung mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff; erwärmt man aber, so entsteht ein Acetoninsalz, nach der Gleichung :



Mulder überzeugte sich ferner, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton etwas Acetonin entsteht.

Aceton und
Derivate.

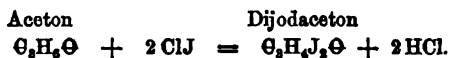
Durch Zerlegung des sulfokohlens. Acetonins mit Salzsäure wurde salzs. Acetonin, $C_9H_{18}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$, als amorphe Masse erhalten, welche mit Platinchlorid ein krystallisirbares, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Platinsalz bildet. Das in analoger Weise erhaltene *oxals. Acetonin*, $C_2O_4 \cdot C_9H_{18}N_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in ziemlich großen Prismen. Schüttelt man die wässerige Lösung eines Acetoninsalzes unter Zusatz von Kali mit Aether, so hinterläßt der letztere nicht reines Acetonin, sondern eine gelbliche, alkalisch reagirende, leicht zersetzbare Flüssigkeit. — Bei der Einwirkung von sulfocarbamins. Ammoniak auf Aceton bildet sich, nach Mulder, in Wasser unlösliches *sulfocarbamins. Acetonin*, $2CH_2NS_2 \cdot C_9H_{18}N_2$, entsprechend der Gleichung :



Auch das Carbothialdin und der von Quadrat (1) als Schwefelcyanbenzoyl beschriebene Körper, C_9H_5NS , sind, wie Mulder vorläufig andeutet, nach Bildung und Verhalten als sulfocarbamins. Salze zu betrachten.

Dijodaceton.

Beim gelinden Erwärmen von Aceton mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Chlorjod bildet sich, nach M. Simpson (2), *Dijodaceton*, $C_9H_4J_2O$, nach der Gleichung :



Sobald die Temperatur des Gemisches 70° erreicht hat, scheidet sich das Dijodaceton unter heftiger Einwirkung als dunkles Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem Kali über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet wird. Es ist ein schweres, strohgelbes, durch Abscheidung von Jod sich bald roth färbendes Oel,

(1) Jahresber. f. 1849, 433. — (2) Laboratory I, 79; Zeitschr. Chem. 1867, 375; J. pr. Chem. CII, 380; Chem. Centr. 1868, 495; Bull. soc. chim. [2] VIII, 349.

welches beissend schmeckt und riecht und die Haut angreift. Beim Erhitzen mit Cyansilber bildet sich kein Dicyanaceton, sondern Acrolein als Hauptproduct.

A. Popoff (1) überzeugte sich, im weiteren Verfolg Seiner Versuche über die Isomerie der Acetone (2), daß das *Methylamylaceton*, $C_7H_{14}O = CH_3, CO, C_5H_{11}$, gleichgültig ob es mittelst Chlorcaproyl und Zinkmethyl oder mittelst Chloracetyl und Zinkamyl dargestellt wurde, bei der Oxydation mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure nur Valeriansäure und Essigsäure und zwar beide Säuren in demselben relativen Verhältniß liefert. — Eben so hat *Methyläthylaceton*, $C_6H_{12}O = CH_3, CO, C_4H_9$, sei es durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl oder mittelst Chloracetyl und Zinkäthyl dargestellt, denselben acetonartigen Geruch, den gleichen Siedepunkt (79,5 bis 81°), das gleiche spec. Gewicht (0,824 bei 0°) und dieselbe Ausdehnung. Beide liefern als Oxydationsproduct nur Essigsäure.

Methylamyl-
und Methyl-
äthylaceton.

H. Wichelhaus (3) hat die Kenntniss der Beziehungen zwischen den verschiedenen Säuren mit drei Atomen Kohlenstoff (C) durch experimentale Beiträge erweitert. Er fand zunächst, daß die aus Glycerinsäure durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entstehende Chlorpropionsäure nicht identisch ist mit jener, welche aus Lactylchlorid erhalten wird. Die erstere kann zweckmäßig so dargestellt werden, daß man ein glycerins. Salz unmittelbar mit 3 Mol. Fünffach-Chlorphosphor behandelt, nach der Beendigung der leicht eintretenden Reaction die Hauptmasse des Phosphoroxychlorides abdestillirt (wobei das Säurechlorid im Rückstand bleibt), die Retorte alsdann mit

Säuren mit
3 Atomen
Kohlenstoff.
Chlor- und
Jodpropion-
säuren.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 288; Zeitschr. Chem. 1867, 688; Bull. soc. chim. [2] IX, 471. — (2) Jahresber. f. 1865, 314. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 1; CXLIV, 351; Zeitschr. Chem. 1867, 469; 1868, 180; Chem. Centr. 1867, 865; 1868, 219; Ann. ch. phys. [4] XII, 486; XIII, 507; Bull. soc. chim. [2] IX, 138; X, 131.

Chlor- und
Jodpropion-
säuren.

einem aufwärts gerichteten Kühler verbindet, allmählig absoluten Alkohol zufließen läßt, hierauf das phosphors. Salz abfiltrirt und aus der alkoholischen Lösung nach 24 stündigem Stehen den Chlorpropionsäureäther durch Kochsalzlösung ausfällt. Man befreit denselben durch Waschen mit Wasser von Phosphorsäureäther, rectificirt ihn nach dem Trocknen und erhält daraus durch Zersetzung mit Barythydrat das Barytsalz, aus welchem durch Schwefelsäure die Säure abgeschieden und der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Wichelhaus bezeichnet diese Säure als β Chlorpropionsäure, die von der Milchsäure sich ableitende als α Chlorpropionsäure und giebt als Ausdruck ihrer Constitution die Formeln :



Die charakteristischen Unterschiede in den Eigenschaften beider Säuren sind die folgenden. Die α Chlorpropionsäure bleibt bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung als dicker Syrup von scharfem Geruch zurück. Sie bildet ein flüssiges Chlorid. Ihr Aethyläther siedet bei 144° . Bei der Behandlung mit Silberoxyd wird sie leicht unter Bildung von Milchsäure zersetzt; auch das Barytsalz zerfällt bei dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade. Mit überschüssigem Silberoxyd gekocht bildet sie Essigsäure und wahrscheinlich Ameisensäure. Die β Chlorpropionsäure bildet faserige büschelförmig vereinigte Krystalle von Kreosotgeruch, bei 65° schmelzbar und flüchtig. Ihr Chlorid ist krystallinisch. Der Aethyläther siedet zwischen 150 und 160° . Das Barytsalz wird durch Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade in glänzenden Schuppen und Blättern krystallisirt erhalten. Von Silberoxyd wird sie nur schwierig zerlegt; mit überschüssigem Oxyd erhitzt bildet sie unter reichlicher Abscheidung von metallischem Silber eine neue, mit der Malonsäure isomere aber einbasische Säure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, welche Wichelhaus

Carbacetoxylsäure nennt. Filtrirt man die Lösung, wenn nach längerem Erhitzen durch Natriumamalgam kein Chlor. silber mehr aus derselben gefällt wird, so liefert sie durch Verdampfen das in büschelförmig gruppirten stahlgrauen glänzenden Nadeln krystallisirende Silbersalz, $C_3H_5AgO_4$, das bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Die Carbacetoxylsäure wird aus der Lösung des Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und bleibt nach dem Verdunsten als gelblicher leicht löslicher Syrup vom Geruch der niederen Fettsäuren zurück. Das Barytsalz krystallisirt in kugeligen Warzen, das Zinksalz in glänzenden Schuppen, das Bleisalz in Krusten; das Ammoniaksalz ist zerfließlich. Die Bildung der Carbacetoxylsäure aus der β Chlorpropionsäure erfolgt nach der Gleichung :

Chlorpropion-
säureCarbacetoxyls.
Silber

Durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Glycerinsäure über. Mit wässriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf mindestens 200° erhitzt, wird sie unter Abscheidung von Jod zu Brenztraubensäure reducirt.

Analoge Unterschiede wie zwischen den beiden Chlorpropionsäuren, fand Wichelhaus auch zwischen der Jodpropionsäure, die aus Glycerinsäure (1), und jener, die aus Milchsäure erhalten wird. Die letztere oder α Jodpropionsäure stellte Wichelhaus dar durch Digestion von syrupdicker Milchsäure mit 1 Mol. Zweifach-Jodphosphor, Eintragen der Mischung nach Beendigung der leicht erfolgenden Reaction in Wasser, Schütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung. Die Säure bleibt als in Wasser kaum lösliches Oel zurück, während die aus der Glycerinsäure dargestellte β Jodpropionsäure leicht und schön krystallisirt.

(1) Jahresber. f. 1861, 668; f. 1862, 244; f. 1864, 370.

β Jodpropionsäure eignet sich besser als die β Chlorpropionsäure zu weiteren Umsetzungen. Verwandelt man das aus der β Jodpropionsäure durch Kochen mit nicht überschüssigem Silberoxyd dargestellte Silbersalz in das Zinksalz, so krystallisirt bei dem Verdunsten der Lösung zwar zuerst gewöhnliches milchs. Zinkoxyd, die Mutterlauge setzt aber nach längerer Zeit in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krusten ab, welche annähernd die Zusammensetzung des Zinksalzes der Fleischmilchsäure haben. Die letztere betrachtet Wichelhaus als das primitive, von der β Jodpropionsäure sich ableitende Product, welches durch längeres Kochen mit Silberoxyd theilweise in die gewöhnliche Milchsäure überging; Er folgert, daß die α Chlor- und Jodpropionsäure der gewöhnlichen, β Chlor- und Jodpropionsäure der Fleischmilchsäure in ihrer Constitution entsprechen.

Milchsäure.

Der Versuch, die Milchsäure — durch Einführung von Brom und nachherigen Ersatz desselben durch Hydroxyl — in Glycerinsäure umzuwandeln, ergab Wichelhaus ein negatives Resultat. Setzt man einer ätherischen Milchsäurelösung 2 Aeq. Brom (wegen der heftigen Einwirkung unter guter Abkühlung) zu und erwärmt man die Mischung zuletzt in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben im Wasserbade, so vollendet sich die Reaction langsam unter massenhafter Entwicklung von Bromwasserstoff. Aus der erkalteten flüssigen Mischung, welche sich selbst überlassen Krystalle abscheidet, fällt Zusatz von Wasser eine ölige, allmählig krystallinisch erstarrende Substanz, während gewöhnliche Milchsäure gelöst bleibt. Der krystallinische Körper ist neutral, von angenehmem aromatischem Geruch; er schmilzt bei 83 bis 85° und erstarrt gegen 70°; in Aether löst er sich leicht und krystallisirt aus der Lösung in großen spitzen rhombischen Säulen. Seinen bedeutenden (68 pC. betragenden) Bromgehalt giebt er nicht an kalte Kalilauge und auch bei dem Erhitzen mit essigs. Kali nur theilweise ab. Durch Silberoxyd und

essigs. Silber, sowie durch Natriumamalgam wird er unter Bildung von in Wasser löslichen noch nicht näher untersuchten Producten zersetzt.

Bezüglich der Acrylsäure fand Wichelhaus, daß ^{Acrylsäure.} dieselbe in wässriger Lösung 1 Mol. Brom aufnimmt, und daß die gebildete, nur durch langsames Verdunsten krystallisirt zu erhaltende Bibrompropionsäure bei der Aufbewahrung unter Entwicklung von Bromwasserstoff verharzt. Der Bromgehalt wird derselben durch Kochen mit Barythydrat ebenfalls nur theilweise und selbst durch Silberoxyd nur bei anhaltender Einwirkung vollständig entzogen.

Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$, zeigt nach demselben ^{Brenztraubensäure.} Chemiker nicht das Verhalten einer Oxyssäure. Versetzt man die destillirte reine Säure (1) mit überschüssigem Fünffach-Chlorphosphor und erhitzt man die Mischung, nachdem sich Phosphoroxychlorid gebildet hat, einige Zeit zum Kochen, so giebt sie nach dem Erkalten in Wasser eingetragen, an dieses nur gewöhnliche (durch Kochen veränderte) Brenztraubensäure ab, die der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden kann. Die Brenztraubensäure enthält demnach keinen alkoholischen Wasserstoff. Wichelhaus betrachtet sie mit der Constitutionsformel $CH_2 - CO - CHO$, als Carbacetylsäure und mit der Glyoxalsäure, $H - CO - CHO$, homolog.

Derselbe Chemiker hat ferner ohne Erfolg die Darstellung ^{Glycerinsäure.} von gebromter Glycerinsäure versucht. Erwärmt man die ätherische Lösung der Säure mit 1 Mol. Brom im Wasserbade, so findet keine Einwirkung statt; im geschlossenen Rohr bei 100° wird die Glycerinsäure unter Kohlensäurebildung zerstört. — Wichelhaus erörtert schließlicb auf Grund dieser und der bereits bekannten Thatsachen die Constitution und die gegenseitigen Beziehungen der Säuren

(1) Bei der Darstellung der Brenztraubensäure aus Weinsäure fand Wichelhaus schließlicb starkes, über 220° gehendes Erhitzen nothwendig, um die gebildete Säure zu destilliren.

mit drei Atomen Kohlenstoff und drückt dieselben durch folgende Formeln aus :

Acrylsäure	Propionsäure	Fleischmilchsäure	Malonsäure
CH_2	CH_3	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	CO_2H
CH	CH_2	CH_2	CH_2
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
	Milchsäure	Glycerinsäure	Tartronsäure
	CH_2	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	CO_2H
	$\text{CH} \cdot \text{OH}$	$\text{CH} \cdot \text{OH}$	$\text{CH} \cdot \text{OH}$
	CO_2H	CO_2H	CO_2H
	Brennstraubensäure	Carbacetoxylsäure	Mesoxalsäure
	CH_2	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	CO_2H
	CO	CO	CO
	CO_2H	CO_2H	CO_2H

Acrolein.

Nach A. Claus (1) bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Acrolein neben der früher (2) beschriebenen Hexacrolsäure auch etwas Acrylsäure. Die mit Acrolein gesättigte wässrige oder alkoholische Kalilösung läßt beim Uebersättigen mit Schwefelsäure unreine Hexacrolsäure in braunen Flocken fallen und bei wiederholter Destillation des Filtrats mit Wasser geht eine verdünnte Lösung von Acrylsäure über, aus welcher man durch Neutralisiren mit kohlens. Blei das in sternförmig gruppirten Nadeln anschießende Bleisalz gewinnen kann. — Durch Natriumamalgam wird die Hexacrolsäure bei Gegenwart von Wasser nicht verändert.

Monochlor-
valerian-
säure.

Bringt man, nach W. Schlebusch (3), 1 Mol. valerians. Natron mit 1 Mol. unterchloriger Säure (durch Schütteln von in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd im Chlorstrom erhalten) in wässriger Lösung und vor Licht und Wärme geschützt zusammen, so ist unter Bildung von Monochlorvaleriansäure nach einigen Tagen die unterchlorige vollständig verschwunden :

(1) Ber. der naturf. Ges. in Freiburg i. Br. 1867; Zeitschr. Chem. 1868, 156; J. pr. Chem. CIII, 51. — (2) Jahresber. f. 1862, 246. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 322; Zeitschr. Chem. 1867, 221; J. pr. Chem. CII, 313; Chem. Centr. 1867, 815; Bull. soc. chim. [2] VIII, 441; Phil. Mag. [4] XXXV, 511.

Valerian-
säureMonochlor-
valeriansäureMonochlor-
valerian-
säure.

Befreit man die vom Quecksilberoxychlorid abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff von dem Gehalt an Quecksilber, und schüttelt sie nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Aether, so hinterläßt der letztere beim Verdunsten ein hellgelbes, scharf riechendes Oel, welches aus Monochlorvaleriansäure, etwas Wasser und wechselnden Mengen unveränderter Valeriansäure besteht. Die Trennung beider Säuren läßt sich durch fractionirte Destillation nicht bewerkstelligen, da die Monochlorvaleriansäure sich dabei größtentheils zersetzt. Läßt man eine Lösung von unterchlorigs. Natron mit valerians. Natron einige Wochen zusammenstehen, bis keine unterchlorige Säure mehr nachweisbar ist, so läßt sich der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Aether ebenfalls Monochlorvaleriansäure entziehen. — Schlebusch hat auch über die schon von Clark und Fittig (1) beschriebene Valerolactinsäure (Oxyvaleriansäure) einige Angaben gemacht. Digerirt man das Säuregemisch von Chlorvaleriansäure und Valeriansäure mit wenig Wasser und überschüssigem Aetzbaryt einige Stunden im Wasserbad, fügt dann Wasser hinzu und entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, so hinterläßt das Filtrat bräunlich gefärbte, syrupartige Valerolactinsäure, die durch Thierkohle zu reinigen ist. *Valerolactins. Baryt*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{BaO}_2$, erhält man durch Sättigen der Säure mit Barytwasser, Entfernen des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats als amorphe hellgelbliche Masse. *Valerolactins. Kupfer*, $2 \text{C}_6\text{H}_9\text{CuO}_2 + \text{H}_2\Theta$, wird durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kupfervitriol in grünen, unter dem Mikroskop als vierseitige Platten erscheinenden Kryställchen erhalten. *Valerolactins. Silber*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{AgO}_2$, bildet sich durch Digestion der Säure mit frisch gefälltem

(1) Jahresber. f. 1866, 318.

Silberoxyd als in kaltem Wasser schwer lösliches, undeutlich krystallisirtes Salz. *Butalanin* (Amidovaleriansäure), $C_8H_{11}NO_2$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen einer mit trockenem Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung der Chlorvaleriansäure. — Aus Essigsäure bildet sich bei Einwirkung von unterchloriger Säure nur wenig einer gechlorten Säure.

Palmitin-
säure.

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf palmitins. Natron bildet sich, nach W. Schlebusch (1), ein gelbes, chlorhaltiges Oel, aus dem durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung ein aus Alkohol in platten Warzen sich abscheidendes Zersetzungsproduct erhalten werden kann. Das chlorhaltige Oel scheint nach einer vorläufigen Analyse *Dichlorpalmitinsäure* zu sein :

Palmitin-
säure

Dichlorpalmitin-
säure



Ricinölsäure.

K. Ulrich (2) untersuchte verschiedene Derivate der Ricinölsäure. Die Säure wurde erhalten durch Behandeln des Bleisalzes mit 90 procentigem Alkohol, Abdestilliren des meisten Alkohols aus dem Filtrat, Zersetzen des hierbei gelöst bleibenden Theils mit Salzsäure, Füllen der vom Chlorblei abfiltrirten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung mittelst Chlorbaryum, und Zerlegung des aus Alkohol umkrystallisirten Barytsalzes mittelst Salzsäure. — Bei der Einwirkung von 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Ricinölsäure in der Kälte entsteht, nach der Gleichung $C_{18}H_{34}O_2 + 2PCl_5 = C_{18}H_{32}Cl_2O_2 + 2POCl_3 + 2HCl$, ein schweres Oel, welches durch Wasser langsam zersetzt wird, indem eine leicht bewegliche, scharf riechende und auf Wasser schwimmende Flüssigkeit sich bildet, deren Chlorgehalt der Formel $C_{18}H_{32}Cl_2O_2$ entspricht. Aus dieser entsteht durch Behandlung mit alkoholischer

(1) In der S. 404 angef. Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 545; Bull. soc. chim. [2] IX, 225.

Kalilauge (aber nicht durch Natriumamalgam) ein fast ^{Ricinölsäure.} chlorfreies dickflüssiges Oel von den Eigenschaften der Ricinölsäure. — *Ricinölsäuredibromid*, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, erhält man durch allmähliches Vermischen der abgekühlten Säure mit 1 Mol. Brom und Reinigen des Products durch Verseifung mit schwacher Kalilauge als Anfangs farbloses, dann gelbbraunes, schweres, nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, in welchem der Bromgehalt sich nicht durch Wasserstoff ersetzen läßt. Das Kali- und Ammoniaksalz sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, die anderen Salze sind zähe klebrige Massen. Mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kalihydrat zersetzt sich das Ricinölsäuredibromid unter lebhafter Einwirkung in Bromkalium und *Monobromricinölsäure*, $C_{18}H_{33}BrO_2$, welche durch Salzsäure als gelblich gefärbtes, klares Oel abgeschieden wird. Sie verändert sich nicht bei 100°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet mit Kali oder Ammoniak in wenig Wasser lösliche Seifen. Erhitzt man die Monobromricinölsäure mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kalihydrat etwa 8 Stunden lang auf 80°, so entsteht *Ricinstearolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet diese Säure farblose Nadelbüschel oder große Warzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich ohne Zersetzung und verseift sich leicht mit Alkalien. Das in feinen Nadeln krystallisirende, leicht in Wasser lösliche Ammoniaksalz verliert beim Kochen der Lösung nach und nach den ganzen Gehalt an Ammoniak; das ebenfalls leicht lösliche Kalisalz krystallisirt in feinen Nadeln oder als blätterige Masse, das Barytsalz, $C_{18}H_{31}BaO_2$, ist ein in Aether unlöslicher, aus Alkohol in Blättchen krystallisirender Niederschlag, der bei 135° schmilzt; das Silbersalz, $C_{18}H_{31}AgO_2$, ein körniger Niederschlag, der durch heißen Alkohol allmählig zersetzt wird. — Beim Vermischen von abgekühlter Monobromricinölsäure mit etwa 1 Mol. Brom entsteht ein gelbes,

Ricinölsäure. dickflüssiges, leicht zersetzbares Oel — wahrscheinlich Monobromricinölsäuredibromid — welches durch alkoholische Kalilauge unter Rückbildung der einfach-gebromten Säure leicht zersetzt wird. — *Ricinelaidinsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, erhält man durch Erhitzen von Ricinölsäure mit reiner Salpetersäure, bis sich rothe Dämpfe entwickeln, rasches Abkühlen in kaltem Wasser und Umkrystallisiren der erstarrten, abgepressten Säure aus Alkohol. Sie schmilzt bei 50° und krystallisirt in büschelförmig vereinigten, weichen Nadeln. Mit Brom verbindet sie sich ohne Gasentwicklung zu ölartigem, allmählig sich färbendem *Ricinelaidinsäuredibromid*, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, welches durch alkoholische Kalilauge schon in der Kälte unter Bildung von ölartiger *Monobromricinelaidinsäure*, $C_{18}H_{33}BrO_2$, zersetzt wird. Beim Erhitzen dieser letzteren mit alkoholischer Kalilauge bildet sich, neben Bromkalium, eine feste, bei 71° schmelzbare und aus Alkohol in kurzen Nadeln anschliessende und von der Ricinstearolsäure verschiedene Säure. — *Ricinstearolsäuredibromid*, $C_{18}H_{32}Br_2O_2$, entsteht als dickflüssiges, gelbliches Oel beim allmählichen Vermischen von abgekühlter Ricinstearolsäure mit 1 Mol. Brom; beim Stehen des Products mit überschüssigem Brom bildet sich *Ricinstearolsäuretetra-bromid*, $C_{18}H_{32}Br_4O_2$, als schweres, leicht zersetzbares Oel; das Dibromid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° (das Tetra-bromid theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur) zersetzt, indem (nach Caprylalkohol riechende) Ricinstearolsäure entsteht. — *Ricinstearoxyzylsäure*, $C_{18}H_{32}O_4$, erhält man durch längeres Erhitzen von Ricinstearolsäure mit $1\frac{1}{2}$ Th. frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd, Zersetzen des gebildeten Silbersalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der durch Aether ausgezogenen Säure. Sie krystallisirt aus Alkohol in baumförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 78° , erstarrt zu einer harten alabasterähnlichen Masse und verseift sich leicht mit Alkalien. Das Ammoniaksalz krystallisirt in ringförmig gruppirten, in Alkohol löslichen Nadeln; das

Silbersalz, $C_{18}H_{31}AgO_2$, ist ein körniger, durch heißen Alkohol zersetzbarer Niederschlag; das Barytsalz, $C_{18}H_{31}BaO_2$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab. Von der isomeren Stearoxylsäure unterscheidet sich die Ricinstearoxylsäure dadurch, daß sie sich mit Brom ohne Gasentwicklung verbindet. — Beim längeren Erhitzen von Ricinölsäuredibromid mit Silberoxyd und Wasser auf 100° bildete sich, neben etwas Caprylalkohol, ein der mittelst Salzsäure zersetzten Masse durch Aether entziehbares, gelbes, rancid riechendes Oel, aus welchem sich bei 78° schmelzende Ricinstearoxylsäure abscheiden liefs.

Benzoës. Aethyl wird, nach R. H. Smith (1), bei Benzoesäure
und
Derivate. mehrstündiger Digestion mit einer Lösung von zweifachchroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure bei 100° zu Benzoësäure und Essigsäure oxydirt. Benzoës. Methyl liefert unter denselben Umständen Benzoësäure, Kohlensäure und Ameisensäure.

Die mit möglichst starker Salpetersäure in gelinder Bromamido-
benzoësäure. Wärme aus der Brombenzoësäure erhaltenen Bromnitrobenzoësäuren lassen sich nach H. Hübner und F. Mecker (2) am leichtesten durch wiederholte Behandlung mit einer zur Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers, bis der unlösliche Theil unter Wasser nicht mehr schmilzt, trennen. Die von der bei 140° schmelzenden Säure sich ableitenden Verbindungen bezeichnen Sie mit β , die von der unlöslichen, bei 248° schmelzenden Säure abstammenden mit α . — Die α Bromamidobenzoësäure, $C_7H_4Br(NH_2)O_2$, erhält man am besten durch Behandlung von α Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. Sie bildet kleine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 171 bis 172° (und nicht wie früher (3) angegeben, bei 160 bis 162°) liegt. Die aus der α Bromnitrobenzoësäure durch Einwirkung von über-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 131; Chem. Centr. 1867, 1008. —

(2) Zeitschr. Chem. 1867, 564; Bull. soc. chim. [2] IX, 328. — (3) Jahresber. f. 1866, 347.

Bromamido-
benzoesäure.

schüssigem Zinn und Salzsäure entstehende, aus dem krystallisirbaren Silbersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Amidobenzoësäure, $C_7H_5(NH_2)O_2$, krystallisirt aus Wasser in langen starken Nadeln von dem Schmelzpunkt 142 bis 145°; die wässrige Lösung giebt mit essigs. Kupfer einen blaugrünen, unlöslichen und mit essigs. Blei einen krystallinischen, löslichen Niederschlag. — Die in entsprechender Weise aus der β Bromnitrobenzoësäure erhaltene β Bromamidobenzoësäure krystallisirt in langen, sehr schwerlöslichen Nadeln von dem Schmelzpunkt 202 bis 204°; die am besten mittelst Natriumamalgam aus der β Bromnitrobenzoësäure gewonnene Amidobenzoësäure ist von der entsprechenden α Säure nicht verschieden. — In einer weiteren Mittheilung, bezüglich deren Einzelheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, zeigen H. Hübner und R. Biedermann (1), daß die Amidobenzoësäuren, welche aus Nitrobenzoësäure, aus Parachlornitrobenzoësäure oder aus Chlornitrosalylsäure erhalten werden, unter sich, wie auch nach den Eigenschaften ihrer Verbindungen identisch sind. Sie krystallisiren in Nadelwarzen und schmelzen bei 172 bis 174°; die Schwefelsäureverbindung enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt wasserhaltig bei 230°, wasserfrei bei 225°; das Barytsalz enthält 4 Mol. Wasser und ist leicht löslich. — Die Paraamidobenzoësäure von Beilstein, Wilbrand und Fischer (2) krystallisirt dagegen in haarfeinen Nadeln und schmilzt bei 187°, die Anthranilsäure (Amidosalylsäure) bildet flache Säulen oder Blättchen, schmilzt bei 144 bis 145° und das schwerlösliche Barytsalz ist wasserfrei.

Cyanamido-
benzoesäure.

P. Griess (3) hat nach einer vorläufigen Notiz die Einwirkung des Cyans auf Amidobenzoësäure näher untersucht. Sättigt man eine kalte alkoholische Lösung von

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 567; ausf. Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 267.

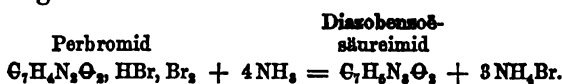
— (2) Jahresber. f. 1863, 340 f. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 533; Bull. soc. chim. IX, [2] 59.

Amidobenzoësäure mit Cyangas, so bildet sich ein hochgelber krystallinischer Niederschlag, welcher aus der schon früher (1) beschriebenen Cyanamidobenzoësäure, $C_7H_5(NH_2)O_2$, 2 GN, besteht. Die davon abfiltrirte alkoholische Mutterlauge setzt nun bei mehrwöchentlichem Stehen einen weißen krystallinischen Niederschlag ab, der ein Gemenge von zwei durch Auskochen mit Wasser trennbaren Verbindungen ist. Der in Wasser lösliche Theil krystallisirt beim Erkalten in weißen Nadeln; er wird zur weiteren Reinigung in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, die mit Thierkohle entfärbte Lösung mit Ammoniak bis zum Wiederverschwinden des Niederschlags und dann mit Essigsäure versetzt, wo die neue Verbindung als amorphe, nach und nach krystallinisch werdende Masse niederfällt. Sie löst sich mit der Formel $C_{15}H_{13}N_3O_4 = C_{14}H_{12}(GN)N_2O_4$ als ein Doppelmolecul Amidobenzoësäure betrachten, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Cyan ersetzt ist. Sie verbindet sich wie die Amidobenzoësäure mit Säuren und mit Basen; das Barytsalz, $C_{15}H_{13}BaN_3O_4$, krystallisirt in weißen, in heißem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln; das salzs. Salz, $C_{15}H_{13}N_3O_4 \cdot HCl$, bildet in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer lösliche körnige oder nadelförmige Krystalle; das Platinsalz, $C_{15}H_{13}N_3O_4 \cdot HCl \cdot PtCl_2$, krystallisirt in schwerlöslichen Warzen. — Die zweite der oben erwähnten Verbindungen bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, deren Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_4O_8 = 2[C_7H_5(C_2H_5, GN)NO_2] + 5 H_2O$ auf ein Cyanäthylsubstitutionsproduct der Amidobenzoësäure deutet; das Platinsalz, $C_{20}H_{20}N_4O_8 \cdot HCl \cdot PtCl_2$, krystallisirt in gelben Blättchen. Die Lösung der Verbindung in verdünnten Säuren oder Alkalien wird erst beim Erwärmen unter Abscheidung einer Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O_8$ zersetzt (2).

(1) Jahresber. f. 1860, 300. — (2) Diese (schon im Jahresber. f. 1866, 351 erwähnte) Säure bildet sich demnach nicht, wie Griess früher

Diazobenzo-
säureimid.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von P. Griefs (1) zerfällt das Diazobenzoësäureperbromid (2) beim Eintragen in wässriges Ammoniak unter Bildung einer neuen als *Diazobenzoësäureimid* bezeichneten Verbindung, nach der Gleichung :



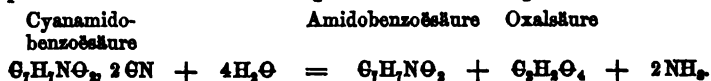
Das Diazobenzoësäureimid, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = (\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3) \left(\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$,

krystallisirt in fast weissen dünnen Blättchen, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in siedendem, kaum in kaltem Wasser lösen. Es schmilzt bei 160° , zersetzt sich unter schwacher Verpuffung und bildet gut characterisirte Salze; das Silbersalz ist ein weisser amorpher Niederschlag. Isomere Verbindungen bilden sich bei der Behandlung der Perbromide der Diazodracyl- und Diazosalylsäure mit Ammoniak. Das *Diazodracylsäureimid* krystallisirt ebenfalls in Blättchen, schmilzt aber bei 185° ; das *Diazosalylsäureimid* ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln, die bei 145° schmelzen und schon bei 100° sublimiren. — Aus dem Perbromid der Diazoanissäure entsteht in gleicher Weise das *Diazoanissäureimid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$, und aus dem Perbromid der Diazohippursäure das *Diazohippursäureimid*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3$.

Trichlor-
dracylsäure.

Das von Limpricht (3) erhaltene, bei 75 bis 76° schmelzende Trichlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3(\text{GH}_3)$, wird nach P. Jannasch (4) beim Kochen mit einer Mischung von chroms.

annahm, aus Cyanamidobenzoësäure, sondern aus dem (letzteter beige-mengten) Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$. Die Zersetzung des gelben Additions-productes durch Salzsäure erfolgt nach der Gleichung :



— (1) Zeitschr. Chem. 1867, 164. — (2) Jahresber. f. 1865, 337. — (3) Jahresber. f. 1866, 594. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 301; Zeitschr. Chem. 1867, 404; J. pr. Chem. CII, 192; Bull. soc. chim. [2] IX, 229.

Kali und (mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter) Schwefelsäure nur langsam angegriffen, indem sich unter reichlicher Entwicklung von Chlor etwas *Trichlordracylsäure*, $C_7H_5Cl_3O_2$, bildet, die nach dem Abdestilliren des unzersetzten Trichlortoluols durch Filtriren des Destillationsrückstands, Auskochen des Ungelösten mit kohlens. Natron, Zersetzen des Natronsalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wird. Sie bildet kleine glänzende Nadeln oder, nach dem Abpressen, eine zusammenhängende, atlasglänzende Masse, schmilzt bei 160° , löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem und auch nur schwer in siedendem Wasser. Das Barytsalz krystallisirt in langen Nadeln, die schon über Schwefelsäure Wasser verlieren und bei 100° der Formel $C_7H_4BaCl_2O_2$ entsprechen. Das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

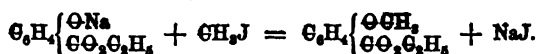
Zur Gewinnung der Oxybenzoessäure nach dem von Fischer (1) angegebenen Verfahren, neutralisiren C. Graebe und O. Schultzen (2) nach vollendeter Einwirkung der salpetrigen Säure auf die siedende Lösung der Amidobenzoessäure in 100 Th. Wasser zuerst mit geschlämmter Kreide, um Verluste durch Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen zu vermeiden, und zersetzen dann das durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle entfärbte Kalksalz mit Salzsäure. *Oxybenzoë. Aethyl*, $C_6H_4 \begin{pmatrix} OH \\ CO_2C_2H_5 \end{pmatrix}$, erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure und Ausfällen mit Wasser. Es krystallisirt aus Aether und heissem Wasser in harten Tafeln, die bei 72 bis 74° schmelzen, in höherer Temperatur destilliren und sich kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser, wie in Alkohol und Aether lösen. Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge entsteht in der Kälte ein

Oxybenzoë-
säure und
Methoxy-
benzoësäure.

(1) Jahresber. f. 1863, 341. — (2) Ann. Ch. Pharm. OXLII, 350; Zeitschr. Chem. 1867, 418; Bull. soc. chim. [2] IX, 373.

Oxybenzoesäure und
Methoxybenzoesäure.

weißes, in Wasser und Alkohol löslicher Krystallbrei von *natriumoxybenzoës. Aethyl*, $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$, dessen wässerige Lösung beim Kochen in oxybenzoës. Natron und Alkohol zerfällt; Salzsäure bewirkt Rückbildung von oxybenzoës. Aethyl. Durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 140° entsteht methoxybenzoës. Aethyl, nach der Gleichung:



Die aus diesem Aether durch Kochen mit Kali entstehende *Methoxybenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right.$, erhält man einfacher durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoesäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodmethyl auf 140° und Zersetzen des so gebildeten methoxybenzoës. Methyls mit Kalilauge. Sie krystallisirt aus Wasser in langen, der Anissäure ähnlichen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 95° und sublimirt unzersetzt. Das Kali- und Ammoniaksalz sind leichtlöslich und krystallisirbar; das Kalksalz, $2\text{C}_6\text{H}_4\text{CaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung in Nadeln aus, die leicht in heißem Wasser löslich sind; das Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{AgO}_2$, ist ein weißes, aus warmem Wasser in langen Nadeln krystallisirender Niederschlag.

W. Körner (1) hat nach dem von Kekulé für die Synthese der aromatischen Säuren angewandten Verfahren (2) die Darstellung aromatischer Oxysäuren versucht. Er fand, daß die gebromten Phenolderivate sich (da das Natrium den Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt) zu dieser Reaction nicht eignen, daß dieselbe aber leicht mit dem Aethern der gebromten Phenole erfolgt, welche sich hierbei wie Kohlenwasserstoffe verhalten. Methylmonobromphenoläther lieferte die *Methyloxybenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, in

(1) Bull. de l'Académie royale de Belgique [2] XXIV, 155. — (2) Jahresber. f. 1866, 840, 855.

langen farblosen Nadeln krystallisirend, bei 95° schmelzend und in allen anderen Eigenschaften mit der von Graebe und Schultzen aus Oxybenzoësäure dargestellten (Methoxybenzoë-) Säure (S. 414) übereinstimmend.

Dusart (1) stellt das blausäurehaltige Bittermandelöl für Parfümeriezwecke dar durch mehrstündige Digestion von Benzoylwasserstoff mit Blausäure und Rectification des mit Wasser und verdünntem Alkali gewaschenen Products.

Bitter-
mandelöl.

H. Hübner (2) überzeugte sich, daß das zuerst von Geuther (3) durch Erhitzen von Benzoylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid erhaltene zweifach-essigs. Benzol, $C_7H_5(C_2H_3O_2)_2$, identisch ist mit der von Wicke (4), von Limpricht (5) und von Neuhof (6) erhaltenen Verbindung. Das beim längeren Erhitzen von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid auf 150° sich bildende, mit Wasser und Kalilauge gewaschene, lange flüssig bleibende Oel erstarrt augenblicklich, wenn es mit einem Krystall von zweifach-essigs. Benzol in Berührung gebracht wird, zu einer Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 44 bis 45° liegt.

W. H. Perkin (7) stellte diese Verbindung ebenfalls dar durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid auf 150° und Destillation des Products unter Aufsammlung des oberhalb des Siedepunkts des Benzoylwasserstoffs übergelenden Antheils. Das mit zweifach-schwefigs. Natron gewaschene Oel erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse von der Formel $C_{11}H_{12}O_4$. Die Verbindung schmilzt nach Perkin bei 45 bis 46°, löst sich äußerst leicht in Alkohol und Aether und zeichnet sich durch ihr Krystallisationsvermögen aus. Wenige

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 459. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 377; Bull. soc. chim. [2] VIII, 93. — (3) Jahresber. f. 1858, 292. — (4) Jahresber. f. 1857, 469. — (5) Jahresber. f. 1866, 593. — (6) Ebendasselbst 598. — (7) Chem. Soc. J. [2] V, 586; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 370; Zeitschr. Chem. 1868, 171; Chem. Centr. 1868, 295.

Gramme davon geben, in einem Uhrglas geschmolzen, beim Erkalten einen Zoll lange und fast $\frac{1}{4}$ Zoll breite rechteckige Prismen.

Benzoïn.

Auf theoretische Betrachtungen von E. Grimaux (1) über die Constitution des Benzoïns, Hydrobenzoïns und einiger verwandter Körper müssen wir verweisen.

*Lepiden und
Oxylepiden.*

Erhitzt man, nach N. Zinin (2), Benzoïn mit etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ rauchender, bei $+8^{\circ}$ gesättigter Salzsäure 7 bis 8 Stunden lang auf 130° , so verwandelt es sich in einen blartigen, auf der Säure schwimmenden Körper, der nach dem Öffnen des Rohrs sogleich zu einer gelblichen blätterigen Masse erstarrt. Verdünntere Salzsäure bewirkt erst bei 170° diese Umwandlung, indem jedoch zuweilen auch andere Körper entstehen. Die blätterige Masse zerfällt durch Behandlung mit Lösungsmitteln in drei Substanzen; die eine (etwa 28 pC. des Benzoïns betragend) ist in Alkohol und Aether schwer löslich; sie bleibt beim Behandeln des Products mit Aether theils ungelöst zurück, theils krystallisirt sie in weißen Schuppen, wenn man die ätherische Lösung mit Alkohol vermischt und dann den Aether abdestillirt; der zweite, aus der gelben Lösung herauskrystallisirende Körper ist Benzyl (etwa 40 pC.) und der dritte ist ein dickes, nicht in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol lösliches Oel. — Die in Schuppen krystallisirende, von Zinin als *Lepiden* bezeichnete Verbindung entspricht der Formel $C_{25}H_{20}O$; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in 170 Th. siedendem, kaum in 1000 Th. kaltem 94procentigem Alkohol, in 38 Th. siedendem und in 52 Th. kaltem Aether, in 28 Th. siedendem und in etwa 500 Th. kaltem Eisessig, in 2 Th. heißem und in 1 Th. kaltem Benzol. Aus der Lösung in Alkohol oder

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 378. — (2) Petersb. acad. Bull. XI, 151; Ann. ch. phys. [4] XII, 111; Bull. soc. chim. [2] VIII, 271; Compt. rend. LXV, 64; Instit. 1867, 284; Zeitschr. Chem. 1867, 313; J. pr. Chem. CL, 160; Chem. Centr. 1867, 378.

Essigsäure krystallisirt das Lepiden in flachen Nadeln, ^{Lepiden und Oxylepiden.} welche entweder federartig oder zu breiten Blättern zusammengewachsen sind; es schmilzt etwas oberhalb 175° zu einer farblosen Flüssigkeit, die nur dann wieder krystallinisch erstarrt, wenn die Temperatur nicht zu hoch stieg; bei 220° tritt Sieden ein und in kleinen Mengen (von etwa 10 Grm.) läßt es sich unverändert destilliren. Durch alkoholische Kalilauge und selbst durch schmelzendes Aetzkali wird es nicht zersetzt; in Berührung mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,3 verwandelt es sich dagegen in *Oxylepiden*, $C_{28}H_{30}O_2$. Dieses erhält man leichter, wenn man das Lepiden mit 10 Th. Essigsäure zum Sieden erhitzt und dann mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 3 Th. Eisessig versetzt, wo das Oxylepiden beim Erkalten herauskrystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln (vierseitige Prismen), welche sich nicht in Wasser, kaum in Aether und kaltem Alkohol, in 200 Th. siedendem 94proc. Alkohol und in 22 Th. heißer Essigsäure, auch leicht in Benzol lösen. Es schmilzt bei 220° und erstarrt wieder krystallinisch; nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt bildet es beim Erkalten eine gelbe, harzartige, in Alkohol und Aether leicht lösliche und daraus mit anderen Eigenschaften krystallisirende Substanz. Durch Zink wird das Oxylepiden in heißer essigs. Lösung vollständig in Lepiden verwandelt; beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung entsteht ein durch Wasser abscheidbarer, vom Oxylepiden verschiedener krystallinischer Körper. — Vermischt man die heiße essigs. Lösung des Lepidens nach und nach mit einem kleinen Ueberschuß an Brom, so erstarrt die Flüssigkeit bald unter Bildung flacher, nadelförmiger Krystalle von *Dibromlepiden*, $C_{28}H_{18}Br_2O$, welches sich nicht in Wasser, in 410 Th. heißem Alkohol, in 66 Th. siedender Essigsäure und in 50 Th. siedendem Aether löst und daraus in dünnen Tafeln oder Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 190° und erstarrt krystallinisch oder amorph, je nach der Temperatur, auf welche

es erhitzt war. Gegen Salpetersäure verhält es sich ganz wie das Lepiden, sofern damit ein nadelförmiger, wie das Oxylepiden sich verhaltender Körper entsteht. Mit Fünffach-Chlorphosphor bildet das Lepiden beim schwachen Erwärmen eine röthliche Flüssigkeit, die beim Auswaschen mit Wasser fest wird, sich leicht in Alkohol und Aether löst und daraus in langen Nadeln anschießt.

Zimmtsäure.

C. Glaser (1) hat Seine Untersuchungen über Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) fortgesetzt (2). Dieselbe vereinigt sich direct mit unterchloriger Säure zu Phenylchlormilchsäure, schwierig im freien Zustande, leichter als zimmts. Alkali, besonders wenn die unterchlorige Säure gewissermaßen im Entstehungszustande einwirkt. Nach Glaser bringt man zu diesem Zweck eine verdünnte Lösung von Zimmtsäure in kohlen. Natron (70 Grm. Zimmtsäure und 80 Grm. krystallisirte Soda in 2000 Grm. Lösung) in einen zur Abhaltung des Lichtes mit Tüchern bedeckten Kolben, kühlt mit Eis auf 3 bis 4° ab und leitet nun einen mäßigen Chlorstrom ein, bis die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verliert und anfängt bleichend zu wirken. Man beseitigt das freie Chlor und die unterchlorige Säure durch schweflige Säure, überläßt die Lösung der Klärung (hierbei scheidet sich ein gechlorter Kohlenwasserstoff, vielleicht Monochlorstyrol, ab) und versetzt sodann mit überschüssiger Salzsäure (etwa 150 CC. käuflicher Säure auf 70 Grm. Zimmtsäure). Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung von der ausgeschiedenen Zimmtsäure abfiltrirt, rasch eingekocht, abgekühlt, abermals filtrirt und nun mit alkoholfreiem Aether geschüttelt, um ihr die neue Säure zu entziehen, die bei der Verdunstung als krystallinische Masse, etwa $\frac{2}{3}$ vom Gewicht der Zimmtsäure betragend, zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Chloroform vollkommen rein erhalten wird. Die so dargestellte *Phenyl-*

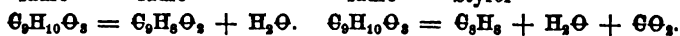
(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 78; Zeitschr. Chem. 1867, 65; 1868, 131; Instit. 1867, 117, 363. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 367.

chlormilchsäure, $C_3H_3ClO_3$, bildet grofse vierseitige Prismen, Zimmtsäure. die bei 104° schmelzen. Sie ist ziemlich in kaltem und in jedem Verhältnifs in heifsem Wasser löslich und krystallisiert aus der heifs bereiteten wässerigen Lösung in sechseckigen Blättchen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Sie zersetzt sich leicht, besonders bei Einwirkung von Basen, in Salzsäure und Oxyzimmtsäure (S. 423); ihre Salze lassen sich daher nur schwierig darstellen. Das *Silbersalz*, $C_3H_3ClAgO_3$, wird durch Zusatz der freien Säure zu einer Lösung von salpeters. Silber als krystallinischer Niederschlag gefällt (reichlicher, wenn die freigewordene Salpetersäure durch sehr verdünntes Ammoniak theilweise neutralisirt wird), und bildet, bei Abschlufs des Lichtes getrocknet, ein weifses, aus mikroskopischen Prismen bestehendes, durch Wärme und Licht leicht zersetzbares Pulver. Auch die *Phenylbrommilchsäure*, $C_9H_7BrO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine Lösung von kohlen. und zimmts. Natron, wiewohl nur in kleinen Mengen. Leichter wird dieselbe aus der Phenyldibrompropionsäure (1) erhalten, die beim Erhitzen mit Wasser zum gröfseren Theil in diese Säure übergeht, zum kleineren in Monobromstyrol, Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Man kocht zu ihrer Darstellung das Rohproduct der Addition von Brom zu Zimmtsäure mehrere Stunden mit Wasser (und zwar zur Gewinnung des Bromstyrols in einem Destillirapparate), giefst die Lösung von ausgeschiedenen harzigen Substanzen ab und überläfst sie dem langsamen Erkalten, wo sich zuerst eine ölige, allmählig erstarrende Verbindung von Zimmtsäure und Phenylbrommilchsäure, und hierauf Flocken von Zimmtsäure ausscheiden. Filtrirt man bei diesem Zeitpunkte, so krystallisirt bei weiterer Abkühlung die neue Säure in feinen Blättchen

(1) Jahresber. f. 1863, 351.

Stammsäure. aus. Der erwähnten öligen Mischung kann dieselbe durch warmes Wasser und den wässerigen Lösungen durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Die Phenylbrommilchsäure krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Prismen, aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung in Blättchen von der Formel $2\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Die trockene Säure schmilzt bei 125° , die wasserhaltige unter Verlust ihres Krystallwassers bei 120 bis 122° . In ihrer Löslichkeit und in ihrem Verhalten zu Alkalien ist sie der vorhergehenden Säure ähnlich. Das wie das phenylchlormilchs. Silber zu erhaltende *Silbersalz*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrAgO}_3$, ist ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. — Durch Natriumamalgam werden diese beiden Säuren in Phenylmilchsäure verwandelt. Zur Darstellung derselben schüttelt man die von der Krystallisation der gechlorten oder gebromten Säure herrührenden Mutterlaugen in einer verkorkten Flasche mit Natriumamalgam, bis eine reichliche Wasserstoffentwicklung die Beendigung der Reaction anzeigt, gießt die Flüssigkeit vom Amalgam ab, neutralisirt mit Salzsäure und verdampft zur Trockne. Die filtrirte Lösung des Rückstandes wird mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, welcher die Phenylmilchsäure aufnimmt und nach dem Verdampfen in gelblichen, aus kurzen Nadeln bestehenden Krystallkrusten zurückläßt. Zur Reinigung verwandelt man sie durch Uebersättigen mit Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure (wobei der abgeschiedene kohlen. Baryt die Verunreinigungen mit niederreißt) in das Barytsalz und scheidet sie aus diesem in der angegebenen Weise ab. Die *Phenylmilchsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, krystallisirt aus der wässerigen und aus der ätherischen Lösung in kugelförmigen Aggregaten von Nadeln. Sie ist leicht in kaltem und in jedem Verhältniß in heissem Wasser löslich. Bei 93 bis 94° schmilzt sie. Allmählig auf 180° erhitzt zerfällt sie in Wasser und Zimmtsäure, bei raschem und stärkerem Erhitzen dagegen vorwiegend unter Bildung von Styrol, nach den Gleichungen

Phenylmilch- säure	Zimmt- säure	Phenylmilch- säure	Styrol	Zimmtsäure.
-----------------------	-----------------	-----------------------	--------	-------------

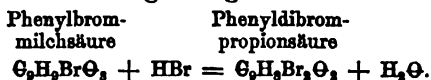


Phenylmilchs. Kali, $C_9H_9KO_3$, krystallisirt in feinen gelblichen, an feuchter Luft zerfließlichen Nadeln. Das *Barytsalz* schießt bei dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in wasserfreien Warzen an; aus der heiß gesättigten Lösung scheidet es sich als krystallinisches Pulver von der wahrscheinlichen Formel $C_9H_9BaO_3 + H_2O$ ab. Das *Silbersalz*, $C_9H_9AgO_3$, wird aus der Lösung des Kalisalzes durch salpeters. Silber als weißer Niederschlag gefällt, und krystallisirt aus heißem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen. Mit essigs. Blei giebt ferner das Kalisalz einen weißen, mit Eisenchlorid einen gelblichen und mit schwefels. Kupfer einen bläulichen Niederschlag. Das *Kupfersalz* ist in azurblauen Wärrchen krystallisirbar.

Die normale und die substituirten Phenylmilchsäuren tauschen bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren mit Leichtigkeit Hydroxyl gegen Chlor, Brom oder Jod aus. Mischt man eine concentrirte wässerige Lösung der Phenylmilchsäure mit rauchender Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, so scheiden sich nach wenigen Augenblicken die Phenylchlorpropionsäure, -Brompropionsäure oder -Jodpropionsäure als krystallinische trockene Niederschläge ab. Man reinigt diese Säuren durch Waschen mit kaltem Wasser, Lösen in Weingeist und Fällen der weingeistigen Lösung durch Zusatz von kaltem Wasser. Die *Phenylchlorpropionsäure*, $C_9H_9ClO_3$, bildet weißse perlmutterglänzende Blättchen, die bei 126° schmelzen. Etwas stärker erhitzt zerfällt sie in Salzsäure und Zimmtsäure, welche Zersetzung sie auch in der wässerigen oder weingeistigen Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali erfährt. Es gelingt daher nicht, Salze derselben darzustellen. Noch weniger beständig ist die sehr ähnliche *Phenylbrompropionsäure*, $C_9H_9BrO_3$, welche bei etwa 140° schmilzt, aber schon bei 130° in Bromwasserstoff und Zimmtsäure zu zerfallen anfängt. Besonders leicht erfolgt diese Zersetzung,

Zimmtsäure. aus welcher sich auch das früher (1) erwähnte Verhalten des Broms zu erhitzter Hydrozimmtsäure erklärt, bei dem Erhitzen der Säure mit Wasser oder mit Basen. *Phenyljodpropionsäure*, $C_9H_9JO_2$, wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser in kleinen glanzlosen gelblichen Nadeln gefällt, zersetzt sich aber schon bei der Aufbewahrung unter Abscheidung von Jod. Mit weingeistiger Kalilösung schwach erwärmt, zerfällt sie in Jodwasserstoff und Zimmtsäure, mit wässriger Kalilauge entsteht gleichzeitig Styrol. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird sie unter Abscheidung von Jod in Phenylpropionsäure verwandelt, sie ist demnach bei der von Popoff (2) beschriebenen Bildung dieser letzteren das intermediäre Glied.

Die substituirten Phenylmilchsäuren nehmen bei der Behandlung mit Wasserstoffsäuren ebenfalls ein Atom des Halogens an der Stelle von Hydroxyl auf. Krystallinische Phenylbrommilchsäure löst sich in gelinder Wärme leicht in rauchender Bromwasserstoffsäure. Die klare Lösung trübt sich schnell, indem sich *Phenyldibrompropionsäure*, $C_9H_7Br_2O_2$, in rhombischen Blättchen abscheidet, die durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden kann. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung



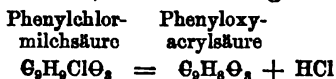
In ihren Eigenschaften stimmt sie mit der durch Addition von Brom zu Zimmtsäure erhaltenen Säure (3) überein. Ebenso verhält sich Phenylchlormilchsäure gegen Salzsäure. Die beim Erwärmen der Lösung auf 40 bis 50° ausgeschiedenen prismatischen Kryställchen, welche wahrscheinlich *Phenyldichlorpropionsäure*, $C_9H_5Cl_2O_2$, sind, lassen sich jedoch wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Wasser nicht reinigen. *Phenylchlorbrompropionsäure*, $C_9H_5ClBrO_2$,

(1) Jahresber. f. 1866, 368. — (2) Jahresber. f. 1865, 341. — (3) Jahresber. f. 1863, 351.

bildet sich, wenn Phenylchlormilchsäure mit Bromwasser- Zimmtsäure. stoff, oder Phenylbrommilchsäure mit Chlorwasserstoff behandelt wird. Die Phenylchlormilchsäure löst sich leicht und unter Temperaturerniedrigung in rauchender Bromwasserstoffsäure und die auf 50° erwärmte Lösung erstarrt durch Ausscheidung der Chlorbromsäure zum Krystallbrei. Die Phenylbrommilchsäure löst sich dagegen schwierig in rauchender Salzsäure und ihre Umwandlung in die Chlorbromsäure erfordert längeres Erhitzen auf 100°. Durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol, Fällern durch allmählichen Zusatz von Wasser, Umkrystallisiren aus Benzol und schließliches Sublimiren gereinigt, sind die bei beiden Umsetzungen erhaltenen Producte vollkommen identisch. Die Phenylchlorbrompropionsäure krystallisirt aus der heißen Lösung in Benzol in rhombischen Blättchen. Bei etwa 160° beginnt sie zu sublimiren. Rasch erhitzt schmilzt sie bei 178 bis 180°, zersetzt sich aber bei längerer Einwirkung der Wärme schon unterhalb dieser Temperatur. Durch siedendes Wasser wird sie ebenfalls zerlegt. — Jodwasserstoff wirkt auf die Phenylchlor- und Phenylbrommilchsäure nur in der Wärme ein, unter Abscheidung von Jod und Bildung krystallinischer, noch nicht untersuchter Producte.

Die bei der Einwirkung von Alkalien auf Phenylchlor- oder -brommilchsäure neben Chlor- oder Brommetall entstehende Oxyzimmtsäure bezeichnet Glaser als *Phenyl-oxyacrylsäure*. Man erhält dieselbe, indem man die weingeistige Lösung der gebromten oder gechlorten Säure unter Umrühren mit einer weingeistigen Lösung von Kali, Natron oder Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, den aus Chlor- oder Brommetall und dem Salz der neuen Säure bestehenden Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt, mit kaltem Alkohol abwascht und mit kochendem Alkohol extrahirt, welcher das phenyloxyacryls. Salz löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Aus der

Zimmelsäure. nicht zu verdünnten Lösung dieser Salze wird die Phenyl-oxyacrylsäure, $C_9H_8O_3$, deren Bildung nach der Gleichung



erfolgt, durch starke Säuren in der Form von Oeltröpfchen, oder bei 0° in glänzenden Krystallfittern isolirt. Sie ist sehr unbeständig, verwandelt sich schon bald nach der Darstellung unter Entwicklung von Kohlensäure in eine harzige Substanz und zerfällt beim Sieden mit Wasser in Kohlensäure und ein flüchtiges Oel, vielleicht Oxystyrol, C_9H_8O . Durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure wird sie in der Wärme verharzt. *Phenylacryls. Kali*, $C_9H_7KO_3$, bildet perlmutterglänzende, in heißem Wasser leicht lösliche Blättchen; es zersetzt sich in wässriger Lösung allmählig unter Bildung von Kohlensäure und Abscheidung eines farblosen Harzes. Das *Natronsalt*, $C_9H_7NaO_3$, krystallisirt in platten, zu Büscheln vereinigten Nadeln, das *Ammoniaksalt* in kleinen Prismen. Das *Barytsalt* wird durch Zusatz von Chlorbaryum aus der Lösung der vorhergehenden Salze als weißer Niederschlag oder bei größerer Verdünnung in Warzen erhalten und krystallisirt aus kochendem verdünntem Weingeist in kleinen Nadeln. Das schwer lösliche *Silbersalt*, $C_9H_7AgO_3$, wird durch salpeters. Silber aus der Lösung der Alkalisalze gefällt. Direct erhält man dasselbe, indem man die verdünnte Lösung der Phenylchlormilchsäure mit Ammoniak schwach übersättigt, nun durch vorsichtigen Zusatz von salpeters. Silber zuerst das Chlormetall zerlegt und dann aus dem Filtrat das Silbersalt fällt. Durch rasche Abkühlung der mit siedendem Wasser im Dunkeln bereiteten Lösung wird es als krystallinisches, aus sechseitigen Blättchen bestehendes, durch Wärme und Licht leicht veränderliches Pulver erhalten. *Phenyl-oxyacryls. Aethyl* bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalt. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch, bei $279^\circ,5$

(corr.) unter theilweiser Zersetzung siedend. Mit Barytwasser gekocht wird es unter Abscheidung von kohlen. Baryt zerlegt. — Auf die theoretischen Betrachtungen, welche Glaser an die Darlegung dieser Thatsachen anknüpft, können wir nur hinweisen. Die von Ihm den neuen Zimmtsäurederivaten beigelegten Formeln sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich :

Phenylacrylsäure (Zimmtsäure)	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
Phenylchlormilchsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\text{ClH}\Theta)\text{O}_2$
Phenylbrommilchsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\text{BrH}\Theta)\text{O}_2$
Phenylchlorpropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{O}_2$
Phenylbrompropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{Br}_2)\text{O}_2$
Phenylbromchlorpropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{ClBr})\text{O}_2$
Phenylmilchsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{H}_2\Theta)\text{O}_2$
Phenylchlorpropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{HCl})\text{O}_2$
Phenylbrompropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{HBr})\text{O}_2$
Phenyljodpropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{HJ})\text{O}_2$
Phenylxyacrylsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\Theta)\text{O}_2$

Zur Darstellung von diglycols. Kalk empfiehlt W. Heintz (1) das nachstehende Verfahren : 1 Th. Monochloressigsäure wird mit einem Ueberschuß an Aetzkalk, 3 Th. Chlorcalcium und 10 Th. Wasser in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben 10 Stunden lang gekocht, die mit siedendem Wasser verdünnte Flüssigkeit rasch abfiltrirt und (nach der Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure) zum dünnen Syrup verdunstet, den man dann mit 3 Vol. Alkohol vermischt. Die von dem ausgeschiedenen Kalksalz abfiltrirte Flüssigkeit wird nochmals eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und die Lösung noch so lange mit absolutem Alkohol vermischt, als noch eine Trübung entsteht. Die durch den Alkohol gefällten und damit gewaschenen Kalksalze werden nun in siedendem Wasser gelöst, der zuerst herauskrystallisirende diglycols. Kalk von der Mutterlauge getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Glycolsäure.
(Diglycol-
säure.)

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 91; Zeitschr. Chem. 1868, 29; Chem. Centr. 1868, 362; Bull. soc. chim. [2] X, 123.

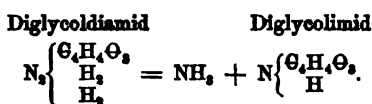
Diglycol-
säure.

Wenn beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge neben den durchsichtigen Prismen des diglycols. Kalks auch die äußerst feinen mikroskopischen Nadeln des glycols. Salzes anschliessen, werden beide dadurch getrennt, dass man letzteres durch wenig heisses Wasser löst oder abschlämmt, wo der diglycols. Kalk zurückbleibt. Von etwa 10,5 Grm. Monochloressigsäure erhält man so über 8 Grm. diglycola. und fast 5 Grm. glycols. Kalk. Bei einem Versuch, die Monochloressigsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Aetzkalk auf 200° in Diglycolsäure überzuführen, wurde nur glycols. Kalk erhalten.

Diglycolsäureäthyläther erhielt Heintz (1) durch Erhitzen von diglycols. Silber (aus der concentrirten heissen Lösung des diglycols. Kalks durch salpeters. Silber gefällt) mit etwas überschüssigem Jodäthyl und wasserfreiem Aether im geschlossenen Rohr im Wasserbade, Auswaschen des Jodsilbers mit Aether, Abdestilliren des Aethers und Jodäthyls, Verflüchtigung des letzten Restes derselben durch längeres Erhitzen des Rückstandes im Wasserbade unter Durchleiten von trockener Luft, und schliessliche Destillation. Der Diglycolsäureäther ist eine farblose, bei 240° siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch und schwach süßlichem, etwas brennendem Geschmack. Durch kochendes Wasser wird er gelöst und langsam in Diglycolsäure und Alkohol zersetzt. Augenblicklich erfolgt diese Zerlegung bei dem Erhitzen mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden. — Mischt man den Diglycolsäureäther mit dem doppelten Volum einer gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit bald durch reichliche Ausscheidung farbloser Kryställchen von *Diglycoldiamid*, N_2 , $C_4H_4O_3$, H_4 . Am reinsten erhält man die Verbindung mit dem nur durch Erhitzen gereinigten Aether; bei An-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 95; Zeitschr. Chem. 1868, 9; Bull. soc. chim. [2] X, 124.

wendung des destillirten ist der Niederschlag durch eine rothe Substanz gefärbt. Aus warmem Wasser krystallisirt das Diglycoldiamid in rhombischen Prismen von etwa 81° , mit der Endfläche und zwei Brachydomen (von 64° und 86° Neigung an der Hauptaxe); die Prismenflächen sind gestreift und zuweilen durch gekrümmte Octaëderflächen ersetzt. Es ist leicht in kochendem Wasser (nicht ganz unzersetzt) löslich, weniger in kaltem Wasser und kochendem Alkohol und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Bei 115° fängt es an Ammoniak zu verlieren; bei weiterem Erhitzen schmilzt es zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in höherer Temperatur aber unter bräunlicher Färbung ins Kochen geräth und in Ammoniak und Diglycolimid (1) zerfällt, nach der Gleichung:



Durch anhaltendes Kochen der verdünnten wässerigen Lösung geht das Diglycolamid in diglycolamins. Ammoniak (2) über. In verdünnter Salzsäure ist es löslich. Zusatz von concentrirter Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen krystallinischen, aus mikroskopischen schiefen rhombischen Prismen bestehenden Niederschlag von salzs. Diglycoldiamid, welches sich schon bei dem Trocknen im Vacuum allmählig zersetzt und das reine Diamid zurückläßt. Die salzs. Lösung des Diamids hinterläßt beim Verdunsten Diglycolsäure und Salmiak.

Monochloressigsäureäthyläther wird nach Heintz (3) durch längeres Erhitzen mit trockenem kohlen. Natron auf 180 bis 200° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von glycols. und diglycols. Natron, Diglycolsäure-

(1) Jahresber. f. 1863, 862. — (2) Vgl. über Diglycolaminsäure Jahresber. f. 1862, 285, 288. — (3) In der S. 426 angeführten Abhandlung.

Diglycol-
säure.

äther mit wenig Glycolsäureäther, Chlornatrium und Alkohol zersetzt.

Heintz (1) hat ferner gezeigt, daß beim mehrstündigen Erhitzen von monochloressigs. Aethyl mit demselben Gewicht festen kohlens. Ammoniaks auf 120°, neben Kohlensäure im Wesentlichen dieselben Producte entstehen, wie bei der Einwirkung von Ammoniak (2), nämlich: Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure. Behandelt man das braune Product mit Wasser, so löst sich Salmiak auf und es scheidet sich eine flüssige Schicht ab, welche durch fractionirte Destillation bei 280 bis 290° triglycolamids. Aethyl, $N(C_2H_5O_2)_3(C_2H_5)_3$, liefert. Der niedriger siedende Antheil enthält, wie Heintz annimmt, Diglycolamidsäureäther und Glycocolläther.

Auf Betrachtungen von H. Kolbe (3) über die chemische Constitution der Glycolamidsäuren können wir nur hinweisen.

Benzoyl-
glycolsäure.

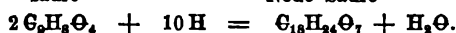
Bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoglycolsäure in alkalischer Lösung bilden sich, nach R. Otto (4), zwei Säuren, von welchen die eine A in Aether löslich und krystallisirbar, die andere B in Aether unlöslich und amorph ist. Uebersättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich ein gelbliches Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser durch Behandlung mit Aether in die beiden Säuren zerfällt. Die Säure A ist nach dem Verdampfen des Aethers Anfangs ölarartig, erstarrt dann krystallinisch, krystallisirt aus heißem Wasser in weißen Nadeln und gleicht in ihren äußeren Eigenschaften der Benzoleinsäure oder Hydrobenzoëssäure (5).

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 355; im Ausz. Chem. Centr. 1867, 553; Zeitschr. Chem. 1867, 315; Ann. ch. phys. [4] XI, 484; Bull. soc. chim. [2] VIII, 434. — (2) Jahresber. f. 1862, 285. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 47. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 350; Zeitschr. Chem. 1867, 685; J. pr. Chem. CIV, 502; Bull. soc. chim. [2] IX, 328. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1864, 17, 347; 18, 356.

Die Säure B bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung im leeren Raum als gelbliche, terpentinarartige Masse, die sich nicht in Wasser und reinem Aether, aber leicht in Benzol, Alkohol und wässrigen Alkalien löst und namentlich beim Erwärmen eigenthümlich widerlich und zugleich aromatisch riecht. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{24}O_7$ und ihre Entstehung der Gleichung :

Benzoglycol-
säure

Neue Säure



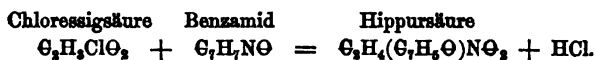
Die Auflösung der Säure in Barytwasser hinterläßt beim Verdampfen, nach der Entfernung des Barytüberschusses mittelst Kohlensäure, ein gummiartiges, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Barytsalz von der Formel $C_{18}H_{22}Ba_2O_7$. Mineralsäuren scheiden aus diesem Salze die ursprüngliche Säure wieder ab; die wässrige Lösung desselben wird durch Bleizucker, essigs. Zink und salpeters. Silber weiß, durch Eisenchlorid braun gefällt; das Silbersalz zersetzt sich in der Siedehitze unter Abscheidung von Silberoxyd.

E. Salkowski (1) berechnet für das aus einer verdünnten Lösung von hippurs. Natron durch möglichst neutrales Eisenchlorid gefällte, isabellfarbene hippurs. Eisenoxyd die Formel $2C_{18}H_8NO_5, Fe_2O_3$ (gefunden 18,4 bis 19,1 pC. Fe_2O_3). In der von dem Niederschlag abfiltrirten, stark sauer reagirenden Flüssigkeit findet sich stets freie Hippursäure. Der Niederschlag ist in Wasser, namentlich bei Anwesenheit freier Hippursäure nicht ganz unlöslich und in überschüssigem Eisenchlorid ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen des frisch gefällten, feuchten hippurs. Eisenoxyds entsteht, unter Abscheidung von Hippursäure, ein noch basischeres Salz, aus dessen Eisenoxydgehalt (23,8 pC.) Salkowski die Formel $3C_{18}H_8NO_5, 2Fe_2O_3$ ableitet. Beim

(1) J. pr. Chem. CII, 827; Zeitschr. Chem. 1868, 318; Chem. Centr. 1868, 167; Bull. soc. chim. [2] X, 287.

Hippursäure. Vermischen sehr concentrirter Lösungen von hippurs. Natron mit Eisenchlorid bildet sich bisweilen dieses letztere Salz neben dem ersten als harzartige Masse. Salkowski fand ferner, mit Bezug auf das von Wreden (1) zur volumetrischen Bestimmung der Hippursäure angegebene Verfahren, daß der im Harn (nach Ausfällung der Phosphorsäure und genauer Neutralisation) durch Eisenchlorid entstehende Niederschlag sich ganz anders verhält, als reines hippurs. Eisenoxyd und (mit 37 bis 40 pC. Fe_2O_3) auch in der Zusammensetzung davon verschieden ist.

Die Hippursäure läßt sich nach N. Jazukowitsch (2) durch Einwirkung von Benzamid auf Chloressigsäure in analoger Weise, wie das Sarkosin aus Methylamin und Chloressigsäure erhalten :



Beim drei- bis vierstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen Benzamid und Chloressigsäure auf 150 bis 160° erzeugt sich eine reichliche Menge von Salzsäure und der beim Erkalten erstarrende Röhreninhalt enthält in dem in Aether unlöslichen Theil eine geringe Menge von Hippursäure, deren Kalksalz der Formel $2 \text{C}_9\text{H}_5\text{CaNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Methylsalicylsäure.

Bei der Behandlung von Gaultheriaöl mit Natrium in der Kälte bildet sich nach C. Graebe (3) — auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure — gaultherias. Natron (natriumsalicyls. Methyl) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{ONa} \\ \text{CO}_2\text{GH}_3 \end{Bmatrix}$ (4). Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Natronhydrat, am leichtesten und reinsten erhält man sie aber durch Auflösen von Natrium in einer Mischung von Aether und Gaul-

(1) Jahresber. f. 1859, 700. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 466; Bull. soc. chim. [2] VIII, 861. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 327; Zeitschr. Chem. 1867, 407; Bull. soc. chim. [2] IX, 230; Ann. ch. phys. [4] XI, 502. — (4) Jahresber. f. 1866, 388.

theriaöl, wobei sie sich als krystallinisches, in Aether wenig lösliches Pulver abscheidet. — Trägt man dagegen das Natrium nach und nach in auf 200 bis 220° erhitztes Gaultheriaöl ein, bis sich nach 2 bis 3 Stunden nichts mehr davon löst, so läßt sich, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Gaultheriaöls, aus dem Rückstand durch Zersetzung mit Salzsäure und Digestion der abgeschiedenen Säuren mit Kalkmilch aus dem löslichen Kalksalz *Methylsalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{OGH}_3 \\ \text{GO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right.$, gewinnen. Neben dem methylsalicyls. Natron entsteht hierbei auch eine geringe Menge von (mit dem Gaultheriaöl abdestillirendem) methylsalicyls. Methyl. Graebe giebt für diese Bildung der Methylsalicylsäure aus dem Gaultheriaöl Gleichungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Eine Mischung von Salicylwasserstoff (salicyliger Säure) mit Essigsäure-Anhydrid bleibt nach W. H. Perkin (1) bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen auf 150° vollkommen flüssig, erstarrt aber dann bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge zu einer krystallinischen Masse, welche aus einer Verbindung beider Körper von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ besteht. Sie krystallisirt aus Alkohol in harten, durchsichtigen und dicken Platten mit abgeschrägten Rändern, schmilzt bei 103 bis 104°, destillirt unter theilweiser Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, aber leicht in siedendem Alkohol und zerfällt durch Erhitzen mit Wasser auf 150° in Essigsäure und Salicylwasserstoff. Kalte Kalilauge wirkt nicht darauf ein, die Lösung in kalter Salpetersäure scheidet auf Zusatz von Wasser den Salicylwasserstoff öltartig ab. — Aethylsalicylwasserstoff vereinigt sich bei 150° ebenfalls mit Essigsäure-Anhydrid. Die Verbindung, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, krystallisirt in kleinen, durchsichtigen

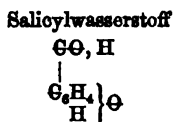
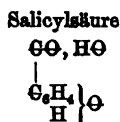
Salicylige
Säure.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 586; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 870; Zeitschr. Chem. 1868, 171; J. pr. Chem. CIV, 254; Chem. Centr. 1868, 295.

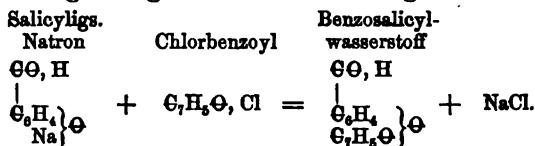
Prismen, die bei 88 bis 89° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in heißem Alkohol lösen und mit Kalilauge bei 150° wie die vorhergehende Verbindung zerfallen. — Mit Methylsalicylwasserstoff bildet das Essigsäure-Anhydrid eine in Prismen krystallisirende Verbindung, welche bei 75° schmilzt und sich leichter in Alkohol löst, wie die vorhergehenden.

Benzosalicyl-
und
Disalicyl-
wasserstoff.

W. H. Perkin (1) stellt, um sich von der Eigenthümlichkeit des Salicylwasserstoffs, wonach sich derselbe einerseits als ein Aldehyd, andererseits als ein Alkohol (Phenol) verhält, Rechenschaft zu geben, die nachstehenden Formeln auf :

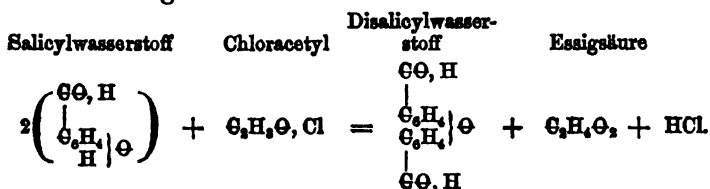


Um nun nachzuweisen, daß in den durch Einwirkung von Säurechloriden auf Salicylwasserstoff entstehenden Verbindungen das alkoholische (und nicht das Aldehyd-) Wasserstoffatom ersetzt wird, stellte Perkin zunächst den *Benzosalicylwasserstoff* (benzoylsalicylige Säure) dar. Trägt man trockenes salicylgs. Natron als feines Pulver in die äquivalente Menge von Chlorbenzoyl ein, so bildet sich unter Wärmeentwicklung eine allmählig durchsichtig und amberfarben werdende Masse, die bei der Behandlung mit Wasser den Benzosalicylwasserstoff als dickes Oel hinterläßt, welches erst bei einer mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbar Temperatur überdestillirt. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :



(1) Laboratory I, 51; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 295; Zeitschr. Chem. 1867, 346; J. pr. Chem. CII, 342; Chem. Centr. 1868, 283; Bull. soc. chim. [2] VIII, 94.

Der Benzosalicylwasserstoff hat gleichzeitig die Eigenschaften eines Aldehyds und eines benzoës. Salzes; er verbindet sich mit zweifach-schweflgs. Natron zu einem weissen Pulver, mit zweifach-schweflgs. Kali und -Ammoniak zu krystallinischen Körpern; beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entsteht Benzoëssäure und Salicylwasserstoff, mit weingeistigem Ammoniak ein braunes zähes Product, neben einem krystallinischen Körper. — Mischt man Salicylwasserstoff mit demselben Gewicht Chloracetyl, so entwickelt sich nach kurzer Zeit viel Salzsäure, die Flüssigkeit wird olivengrün und beim Erkalten schiefsen harte, durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Prismen an, deren Analyse der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ entspricht. Diese mit dem Benzosalicylwasserstoff isomere Verbindung bezeichnet Perkin als *Disalicylwasserstoff*; sie ist identisch mit Ettling's Parasalicyl und ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Es erklärt sich hieraus, warum bei der Behandlung von Salicylwasserstoff mit Chlorbenzoyl derselbe Körper entsteht, dessen Identität mit Parasalicyl schon Cahours (1) erkannte. Er bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlorsuccinyl auf Salicylwasserstoff, vereinigt sich nicht mit zweifach-schweflgs. Alkalien und geht durch Erhitzen mit Chloracetyl auf 150° in ein nicht destillirbares Oel über, welches Chlor und Acetyl zu enthalten scheint und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 527; f. 1858, 265. — Bei mehrstündigem Erhitzen des Products der Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff erhielt Cahours (Jahresber. f. 1858, 265) indessen den als Acetosalicyl bezeichneten Körper $C_8H_8O_3$ (vgl. auch S. 438, Note).

mit siedender Kalilauge unter Bildung von Salicylwasserstoff zerfällt.

Methyl- und
Aethyl-
salicylwasser-
stoff.

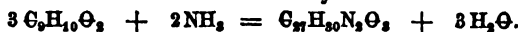
In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen beschreibt Perkin (1) die nachstehenden Verbindungen. — *Methylsalicylwasserstoff*, $C_8H_8O_2 = H, C_7H_4(GH_3)O_2$, entsteht bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von zerriebenem salicyligs. Natron mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Jodmethyl und 2 bis 3 Vol. Alkohol auf 135 bis 140° — und scheidet sich beim Vermischen des Röhreninhalts mit Wasser als fast farbloses Oel aus, welches nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge bei 238° überdestillirt. Der Methylsalicylwasserstoff riecht nur schwach, ist schwerer als Wasser, kaum löslich darin, erstarrt nicht in einer Kältemischung und entwickelt mit Natrium Wasserstoffgas. Er ist isomer mit dem Anisylwasserstoff (Anisaldehyd) und bildet mit zweifach-schweflgs. Alkalien krystallisirbare, leicht lösliche Verbindungen. Mit überschüssigem Brom bildet sich, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, *Methylbromsalicylwasserstoff*, $C_8H_7BrO_2 = H, C_7H_3Br(GH_3)O_2$, als weißse feste Masse, die aus heißem Alkohol in flachen, bei 113 bis 114,5° schmelzenden Prismen krystallisirt. — Eine Mischung von Methylsalicylwasserstoff mit alkoholischem Ammoniak wird nach 24 Stunden syrupartig und liefert beim Verdampfen ein zähes, vielleicht dem Hydrobenzamid entsprechendes Product, welches bei 160 bis 170° in eine Base sich verwandelt. Die Lösung des Methylsalicylwasserstoffs in Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,4 scheidet auf Wasserzusatz ein dunkles schweres Oel ab, welches bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure in eine feste Nitrosäure übergeht. — *Aethylsalicylwasserstoff*, $C_9H_{10}O_2 = H, C_7H_4(C_2H_5)O_2$, wird mittelst Jodäthyl wie die entsprechende Methylverbindung erhalten. Es ist ein fast farbloses, schweres, stark lichtbrechendes Oel von

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 418; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 801; Zeitschr. Chem. 1867, 557; J. pr. Chem. CII, 348; Bull. soc. chim. [2] IX, 236.

schwachem Geruch und dem Siedepunkt 247 bis 249°; es ^{Methyl- und Aethylsalicylwasserstoff.} erstarrt nicht in der Kälte, löst sich kaum in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, verbindet sich nicht mit Alkalien, bildet aber mit zweifach-schweflige. Alkalien krystallisirbare Verbindungen. Die aus warmem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in langen verwitternden Prismen anschießende Natronverbindung, $C_9H_{10}O_3$, $HNaSO_3$, zerfällt schon bei 100°, wie auch durch Salzsäure und Kalihydrat. Mit Brom entsteht aus dem Aethylsalicylwasserstoff der aus Alkohol in flachen schiefen Prismen krystallisirende *Aethylbromsalicylwasserstoff*, $C_9H_7BrO_3 = H, C_7H_5Br(C_2H_5)O_3$; er schmilzt bei 67 bis 68° und bildet mit zweifach-schweflige. Natron eine krystallinische Verbindung. — Eine Lösung von Aethylsalicylwasserstoff in alkoholischem Ammoniak scheidet nach und nach ein zähes, beim Stehen krystallinisch erstarrendes Oel, $C_{27}H_{30}N_2O_3$, ab, welches Perkin als *Hydroäthylsalicylamid* bezeichnet. Seine Bildung entspricht der Gleichung :

Aethylsalicyl-
wasserstoff

Hydroäthyl-
salicylamid



Das Hydroäthylsalicylamid löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol und krystallisirt daraus, unter theilweiser Zersetzung, in kleinen schiefen Prismen; es schmilzt im Wasserbad, erstarrt harzartig, löst sich in Salzsäure, nicht in kalter Kalilauge und verwandelt sich bei 160 bis 165° in eine amorphe, isomere Base, das *Aethylsalidin*, $C_{27}H_{30}N_2O_3$. Das Platinsalz dieser stark bitter schmeckenden Base, $C_{27}H_{30}N_2O_3, HCl, PtCl_2$, setzt sich beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als blaß orangegelbes, krystallinisches Pulver ab. — Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus dem Aethylsalicylwasserstoff ein durch Wasser ausfällbares dunkelgelbes Oel — wahrscheinlich Aethylnitrosalicylwasserstoff —, welches bei weiterer Nitrirung in *Aethylnitrosalicylsäure*, $C_7H_4(C_2H_5)(NO_2)O_3$, übergeht. Diese letztere krystallisirt aus Alkohol in großen, blaßgelben Prismen; sie schmilzt bei 163° und reagirt

stark sauer. Das Silbersalz ist ein hellgelber Niederschlag. — Jodallyl giebt beim Erhitzen mit salicylgs. Natron und Alkohol auf 150 bis 160° ein öartiges Product; mit Jodamyl entsteht ebenfalls ein Oel, das mit zweifach-schweflgs. Natron eine krystallisirbare Verbindung bildet.

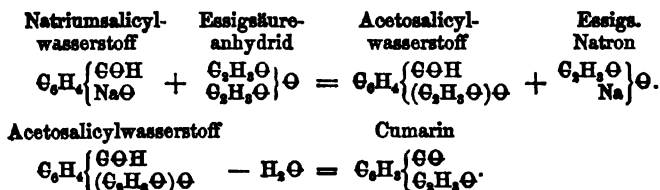
Cumarin.

W. H. Perkin (1) hat ferner die nahe Beziehung des Cumarins zur Salicylreihe durch seine künstliche Bildung mittelst Natriumsalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid dargethan. Der Natriumsalicylwasserstoff, $C_7H_5NaO_2$, löst sich in Essigsäureanhydrid unter Verlust seiner gelben Farbe und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Kocht man nun die Lösung einige Minuten und gießt sie in Wasser, so scheidet sich ein öartiger Körper ab, während essigs. Natron in Lösung geht. Bei der Destillation dieses Oels geht zuerst etwas Essigsäureanhydrid, dann Salicylwasserstoff und zuletzt, bei 290°, ein in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrender Körper über. Dieser letztere ist nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Cumarin, $C_9H_6O_2$, identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem in den Tonkabohnen vorkommenden. Das Cumarin schmilzt nach Perkin bei 67 bis 67,5° und siedet bei 290,5 bis 291°; Schmelz- und Siedepunkt sind also um etwa 20° höher als sie in den Lehrbüchern angegeben werden (2). Es löst sich ferner nur in siedender Kalilauge leicht auf, in kalter dagegen äußerst langsam. — Buttersäureanhydrid wirkt auf Natriumsalicylwasserstoff erst beim Erwärmen ein und das einige Minuten im Sieden erhaltene Product liefert, in Wasser gegossen, neben butters. Natron ein Oel, aus welchem durch Destillation und Auffangen des oberhalb 290°

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 58; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 229; Zeitschr. Chem. 1868, 260; J. pr. Chem. CIV, 371; Chem. Centr. 1868, 296; Bull. soc. chim. [2] X, 279. Vorläufige Anz. Chem. News XV, 258; Laborat. 1867, 136; Bull. soc. chim. [2] IX, 65. — (2) Der Schmelzpunkt der Cumarsäure liegt nach Perkin nicht bei 190°, sondern bei 207 bis 208°.

siedenden Antheils *Buttersäure-Cumarin*, $C_{11}H_{10}O_2$, erhalten wird. Dieses schmilzt bei 70 bis 71°, erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse und destillirt bei 296 bis 297° unter schwacher Zersetzung. Es löst sich nur wenig in siedendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig, indem sich nach und nach einige Krystallnadeln bilden; aus Alkohol schießt es in grossen durchscheinenden Prismen an. Es hat den Geruch des gewöhnlichen Cumarins und zugleich den nach frischem Honig. In kalter wässriger Kalilauge ist es fast unlöslich; erst beim stärkeren Erhitzen damit bildet sich eine blafs gelbe Lösung, aus der sich beim Verdampfen eine in der Wärme öhlartige, nach dem Erkalten zähe, zerfliefsliche Kaliverbindung des Buttersäure-Cumarins abscheidet. Beim Erhitzen entsteht aus dieser Verbindung das Kalisalz einer neuen krystallinischen Säure, welche der Cumarsäure homolog zu sein scheint. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure, Phenol und wie es scheint auch Buttersäure. Gegen Brom verhält sich das Buttersäure-Cumarin analog wie das gewöhnliche; es verflüssigt sich damit und bei Destillation des Products wird eine harzige Masse erhalten, aus der sich durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung eine durch Salzsäure abscheidbare Säure bildet. — *Valeriansäure-Cumarin*, $C_{13}H_{12}O_2$, erhält man durch Eintragen von Natrium-salicylwasserstoff in siedendes Essigsäureanhydrid und Destillation des mit Wasser abgeschiedenen Oels. Der oberhalb 290° siedende Antheil krystallisirt erst nach dem Auflösen in siedender concentrirter Kalilauge, Entfernen der öligen Producte durch Schütteln der verdünnten Lösung mit Aether und Zersetzen der klaren wässrigen Flüssigkeit mit Salzsäure. Die ausgeschiedene Verbindung wird in Aether aufgenommen und diese Lösung nach dem Schütteln mit kohlens. Natron verdunstet. Das zurückbleibende, zu einer krystallinischen Masse erstarrende Oel liefert durch Abpressen zwischen Fließpapier und mehr-

Cumarin. maliges Umkrystallisiren aus Alkohol reines Valeriansäure-Cumarin. Es schmilzt bei 54°, siedet unter geringer Zersetzung bei 301°, riecht nach Cumarin, aber weniger stark als die vorhergehende Verbindung, löst sich kaum in kaltem Wasser und krystallisirt aus Alkohol in schönen, fast $\frac{3}{4}$ Zoll langen, durchsichtigen Prismen. Gegen Kalilauge und schmelzendes Kalihydrat verhält es sich ähnlich wie das Buttersäure-Cumarin. — Bezüglich der Bildung des Cumarins aus Natriumsalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid nimmt Perkin an, daß zuerst Acetosalicylwasserstoff (1) entstehe, aus welchem dann durch Austreten von 1 Mol. Wasser Cumarin sich bilde :

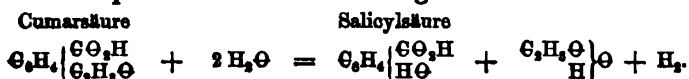


Das Cumarin wäre hiernach ein gemischtes Säureradical, bestehend aus Acetyl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, und der von Perkin als *Diptyl* bezeichneten und in die Cinnamylreihe gehörenden Atomgruppe $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. Bei der Umwandlung des Cumarins in Cumarsäure unter Mitwirkung von Kalihydrat wird 1 Mol. Wasser aufgenommen :



(1) Bei sorgfältiger Behandlung des Natriumsalicylwasserstoffs bildet sich, wie Perkin fand, wirklich Acetosalicylwasserstoff. Dieser Körper hat die Eigenschaften eines Aldehyds und einer Essigsäureverbindung. Er verbindet sich leicht mit zweifach-schweflgs. Alkalien und zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in Kaliumsalicylwasserstoff und essigs. Kali. — Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff, nach dem von Cahours (Jahresber. f. 1858, 264) angegebenen Verfahren, sowie auch durch Behandlung von Salicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid (vgl. S. 431) konnte Perkin den Acetosalicylwasserstoff (Cahours' Acetosalicyl) nicht erhalten.

Die Spaltung der Cumarssäure in Salicylsäure und Essigsäure entspricht dann der Gleichung : Cumarin.



Nachstehende Zusammenstellung enthält aufser den Formeln der beschriebenen Körper auch die der Cumarssäure und einiger ihrer noch nicht näher untersuchten Homologen :

Essigsäure-Cumarin (Cumarin)		Acetyl-Diptyl
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	=	$\left\{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{array}\right\}$
Buttersäure-Cumarin		Butyryl-Diptyl
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$	=	$\left\{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{array}\right\}$
Valeriansäure-Cumarin		Valeryl-Diptyl
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$	=	$\left\{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{array}\right\}$
Essigsäure-Cumarsäure (Cumarsäure)		Acetyl-Salicyl
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$	=	$\left\{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_4(\text{HO})\text{O} \end{array}\right\}$
Buttersäure-Cumarsäure		Butyryl-Salicyl
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$	=	$\left\{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_4(\text{HO})\text{O} \end{array}\right\}$
Valeriansäure-Cumarsäure		Valeryl-Salicyl
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$	=	$\left\{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_4(\text{HO})\text{O} \end{array}\right\}$

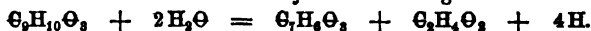
Nach H. Reinsch (1) erhält man das Cumarin am einfachsten durch Verdampfen des coagulirten Safts der Blätter des Riesenklees (*Melilotus vulgaris*) zur Extractconsistenz und Behandeln mit Aether, der das Cumarin aufnimmt. Der in Aether unlösliche Rückstand soll auch Chenopodin enthalten.

C. Zwenger (2) hat Näheres über die Melilotsäure Melilotsäure. und deren Bildung aus Cumarin mitgetheilt. Bei der Dar-

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 65. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 100; Zeitschr. Chem. 1867, 581; Chem. Centr. 1868, 401; Bull. soc. chim. [2] IX, 126; Ann. ch. phys. [4] XII, 472; Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 779.

Melilotsäure. stellung der Melilotsäure nach dem schon früher (1) angegebenen Verfahren ist es zweckmässig, den aus der wässerigen Abkochung des Aetherextracts des Steinklee's durch Bleiessig erhaltenen Niederschlag so lange mit Wasser auszukochen, als sich aus dem heissen Filtrat bei längerem Stehen noch ein krystallinischer Niederschlag von melilots. Blei absetzt. Die aus diesem Bleisalz abgeschiedene und durch nochmalige Fällung mit Bleizucker gereinigte (auf 100 Pfund Kraut 3 bis 4 Loth betragende) Melilotsäure, $C_9H_{10}O_8$, löst sich bei 18° in 20 Th., bei 40° in weniger als 1 Th. Wasser und auch sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie bei längerem Stehen in der Kälte in zollgrossen, spiefsigen, dem Arragonit ähnlichen Krystallen, die bei 82° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Sie reagirt stark sauer, schmeckt adstringirend sauer, riecht honigartig aromatisch, in der Wärme dem Steinklee ähnlich, zersetzt kohlen. Salze mit Leichtigkeit und löst in der Wärme Eisen und Zink unter Entwicklung von Wasserstoff. Die Lösung in überschüssigem Ammoniak färbt sich, auch bei Abschlufs der Luft, allmählig indigblau und dann beim Erwärmen röthlich. Fügt man die wässerige Lösung tropfenweise zu verdünntem Eisenchlorid, so entsteht eine bläuliche Färbung, die unter Bildung eines gelblichen Niederschlags langsam verschwindet. Chlorkalk färbt die Lösung gelb und in der Wärme roth. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Melilotsäure in Salicylsäure und Essigsäure :

Melilotsäure Salicylsäure Essigsäure



Destillirt man die Melilotsäure für sich, so geht neben Wasser ölartiges *Melilotsäureanhydrid*, $C_9H_8O_5$, über, welches erst nach vollkommener Entwässerung durch Chlorcalcium krystallinisch erstarrt. Es krystallisirt in grossen,

harten, scheinbar rhombischen Tafeln, schmilzt bei 25° zu einem farblosen, das Licht stark brechenden Oel und siedet unzersetzt bei 272° . Bei gewöhnlicher Temperatur riecht es dem Cumarin, in der Wärme dem Zimmtöl und Nitrobenzol ähnlich. Es löst sich mit neutraler Reaction in Alkohol und Aether; in kaltem Wasser ist es unlöslich, beim raschen Kochen wird ein Theil gelöst, der sich beim Erkalten als milchige Trübung wieder ausscheidet, bei längerem Erwärmen löst es sich vollständig unter Bildung von Melilotsäure. Im flüssigen Zustande mit Luft in Berührung geht das Anhydrid durch Aufnahme von Wasser in Melilotsäure über und umgekehrt bildet sich etwas Anhydrid, wenn die Melilotsäure auf dem Wasserbad geschmolzen wird. — Die Salze der Melilotsäure sind meist leicht krystallisirbar, die der Alkalien und alkalischen Erden reagiren schwach alkalisch, das Ammoniaksalz und die Salze der schweren Metalloxyde dagegen sauer. Die schwer löslichen werden durch Doppelzersetzung, die leicht löslichen durch Neutralisiren der kohlen. Oxyde erhalten. Sie schmelzen leicht, färben sich (insbesondere das Barytsalz) in höherer Temperatur zuerst roth, dann violett, indem sich eben so gefärbtes Anhydrid entwickelt; bei vollkommener Zersetzung in der Glühhitze bildet sich Phenol. *Melilots. Kali*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{K}\text{O}_3$, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt strahlig blätterig, schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125° und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als ölarartige Schicht abgeschieden. Das ebenfalls leicht lösliche Ammoniaksalz krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln. *Melilots. Baryt*, $2 \text{C}_9\text{H}_5\text{Ba}\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, bildet feine, perlmutterartig-glasglänzende Nadeln, die bei 100° den Wassergehalt verlieren. Durch Erhitzen mit Barytwasser läßt es sich nicht in ein basisches Salz überführen. *Melilots. Kalk*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Ca}\text{O}_3$, ist ein in Wasser und Alkohol schwer, in Essigsäure leicht löslicher, aus kugelligen Aggregaten bestehender Niederschlag. *Melilots. Magnesia*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Mg}\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, bildet

Melilotsäure. schuppige, perlmutterglänzende Krystalle, die sich fettig anfühlen und leicht verwittern. *Melilots. Zink*, $2 \text{C}_9\text{H}_7\text{ZnO}_8 + \text{H}_2\text{O}$, löst sich nur wenig in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser und krystallisirt in rosettenförmigen Gruppierungen scheinbar quadratischer Tafeln, die schon unter 100° schmelzen. *Melilots. Kupfer*, $2 \text{C}_9\text{H}_7\text{CuO}_8 + \text{H}_2\text{O}$, ist ein in der Wärme leicht zersetzbarer spangrüner Niederschlag, der aus Weingeist in dem faserigen Malachit ähnlichen Aggregaten anschießt. *Melilots. Blei*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{PbO}_8$, wird aus der wässerigen Lösung der Säure durch Bleiessig und auch, wiewohl langsamer, durch Bleizucker als krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich nicht in Wasser und Alkohol, aber in überschüssigem Bleiessig löst. *Melilots. Silber*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{AgO}_8$, ist ein voluminöser käsiger, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der aus Alkohol oder Wasser krystallisirt werden kann. Durch salpeters. Quecksilberoxydul und -oxyd wird die wässrige Lösung der Melilotsäure krystallinisch gefällt. *Melilots. Aethyl*, $\text{C}_9\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_8$, bildet sich beim Erwärmen von Jodäthyl mit frisch gefälltem melilots. Silber und sehr leicht auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Melilotsäure mit etwas concentrirter Salzsäure, als syrupdicke, in niedriger Temperatur langsam erstarrende Flüssigkeit. Es krystallisirt aus Aether in großen monoklinometrischen Prismen, die schwach zimmtartig riechen, bei 34° schmelzen und bei 273° unzersetzt sieden. *Dibrommelilotsäure*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_8$, erhält man beim Betropfen von zerriebener Melilotsäure mit Brom und Umkrystallisiren des vom Bromüberschufs befreiten, mit kaltem Wasser gewaschenen Products aus heissem wässrigem Weingeist. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, stark sauer reagiren, bei 115° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Das Barytsalz, $2 \text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{BaO}_8 + 5 \text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser nur wenig, leicht in warmem Alkohol löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln. *Dinitromelilotsäure*, $\text{C}_9\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{O}_8$,

bildet sich neben Oxalsäure bei der Behandlung der Melilotsäure mit heisser concentrirter Salpetersäure. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, krystallisirt aus Alkohol in honiggelben bis schwefelgelben Prismen, färbt organische Stoffe eben so intensiv wie Pikrinsäure, schmilzt bei 155° , verpufft nicht und löst sich größtentheils unzersetzt verflüchtigen. Die Salze sind gelb oder roth, krystallinisch, in Wasser schwer löslich und verpuffen beim Erhitzen. Das Ammoniaksalz wird durch Chlorbaryum zinnoberroth, durch essigs. Blei gelb, durch Chlorcalcium und salpeters. Silber gelbroth gefällt. *Melilotsäureamid*, $C_9H_{11}NO_2$, bildet sich beim Auflösen von Melilotsäureanhydrid in concentrirtem Ammoniak oder auch bei längerer Einwirkung des letzteren auf melilots. Aethyl. Es krystallisirt in langen feinen Nadeln, reagirt neutral, löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether, schmilzt bei 70° und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Ammoniak und Anhydrid. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid indigblau. — Die schon im Jahresbericht für 1865, S. 343 erwähnte Umwandlung des Cumarins in Melilotsäure gelingt nur in wässriger, nicht in alkalischer Lösung. Fügt man zu einer Lösung des Cumarins in (etwas weingeisthaltendem) Wasser bei 40 bis 60° Natriumamalgam in kleinen Portionen und jedesmal nur dann, wenn die anfängliche alkalische Reaction der Lösung nahezu wieder verschwunden ist, so ist das Cumarin nach einigen Tagen fast völlig in Melilotsäure übergeführt, die sich aus der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit durch essigs. Blei ausfällen läßt. Der in siedendem Wasser unlösliche Theil dieses Bleiniederschlags besteht zum größten Theil aus cumars. Blei, woraus sich ergibt, daß aus dem Cumarin, $C_9H_6O_2$, bei der Einwirkung des Natriumamalgams zuerst durch Wasseraufnahme Cumarsäure, $C_9H_8O_3$, und aus dieser letzteren dann durch Addition des Wasserstoffs Melilotsäure (Hydrocumarsäure), $C_9H_{10}O_3$, gebildet wird.

Chlorsalyl-
säure.

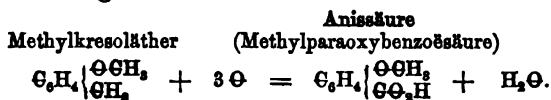
Glutz (1) empfiehlt zur Darstellung der Chlorsalylsäure das nachstehende Verfahren. Man vermischt abgekühltes Gaultheriaöl in einem geräumigen Kolben nach und nach mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor, erwärmt dann die Mischung Anfangs im Wasserbade, schließlich über freiem Feuer, bis bei länger fortgesetztem Kochen die Salzsäureentwicklung nachläßt. Destillirt man nun den verflüssigten Kolbeninhalt, so steigt nach Uebergang des Phosphoroxychlorids die Temperatur rasch auf 230 bis 260°. Der unter 240° destillirende Antheil besteht zur Hälfte aus Chlorsalylsäurechlorid, zur anderen Hälfte aus Salicylsäurechlorid; gegen 300° verflüchtigt sich auch etwas Chlorsalyltrichlorid. Der oberhalb 220° übergehende Antheil wird nach und nach in viel siedendes Wasser gegossen, wo sich unter starker Entwicklung von Salzsäure Alles auflöst bis auf das als schweres braunes Oel sich abscheidende Chlorsalyltrichlorid. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem weissen Krystallbrei mit einem compacten braunen Kuchen, welcher aus einem Gemisch von Chlorsalylsäure und Chlorsalyltrichlorid besteht und dem durch Auskochen mit Wasser beträchtliche Mengen der ersteren entzogen werden können. Da die Chlorsalylsäure 881 Th., die Salicylsäure 1087 Th. Wasser von 0° zur Lösung erfordert, so wird die Scheidung beider am zweckmässigsten mittelst der Kalksalze nach der Angabe von Reichenbach und Beilstein (2) vorgenommen. *Chlorsalyls. Aethyl* bildet sich leicht bei der Aetherificirung mit Salzsäure als angenehm riechendes öltartiges Liquidum von dem Siedepunkt 243°.

Anissäure.

W. Körner (3) hat gezeigt, daß die Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure) synthetisch durch Oxydation

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 194; Zeitschr. Chem. 1867, 667; Chem. Centr. 1868, 462; Bull. soc. chim. [2] IX, 382. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 311. — (3) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 152.

des Methylkresoläthers (vgl. bei Kresol) mittelst zweifach-chroms. Kali's und verdünnter Schwefelsäure mit allen Eigenschaften der gewöhnlichen Anissäure erhalten wird. Der Zusammenhang beider Verbindungen ergibt sich aus der Gleichung :



Anissäure und Chloracetyl wirken nach A. Baltzer (1) bei 100° nicht auf einander ein.

Durch Digestion von Anisaldehyd mit Natriumamalgam ^{Anisaldehyd.} in alkoholischer Lösung entstehen, nach C. Saytzeff (2), zwei krystallinische Körper, von denen der eine A sich unmittelbar aus der alkoholischen Lösung, der andere B erst auf Zusatz von Wasser abscheidet. Die Verbindung A hat die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$, löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether oder siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln oder Pyramiden mit vorwiegender Pinakoidbasis; sie schmilzt bei 172°, erstarrt bei 140°, und zerfällt bei der Destillation in Anisaldehyd und Anissäure. Mit concentrirter Salpetersäure färbt sie sich kirschroth, unter Bildung einer ölartigen Flüssigkeit, die bei weiterer Einwirkung in Anissäure übergeht. Auch Chromsäure bewirkt die Oxydation zu Anissäure. — Die zweite Verbindung B ist in siedendem Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in feinen Nadeln, schmilzt bei 125° und verhält sich gegen Oxydationsmittel ähnlich wie der Körper A, dem sie auch in der Zusammensetzung nahe steht.

L. Barth (3) hat einige Versuche zur Beantwortung ^{Prote- catechusäure.} der Frage angestellt, ob die Protocatechusäure eine zwei-

(1) Aus den Verh. der naturf. Gesellsch. in Zürich 1867, 310 in Zeitschr. Chem. 1868, 220. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 678; Bull. soc. chim. [2] IX, 499. — (3) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 30; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 246; J. pr. Chem. CL, 120; Zeitschr. Chem. 1867, 275; Chem. Centr. 1867, 360; Bull. soc. chim. [2] IX, 125; Ann. ch. phys. [4] XII, 471.

Proto-
catechusäure.

oder dreibasische Säure ist und ob ihre Beziehung zur Gallussäure sich auch durch Ueberführung in diese letztere darthun läßt. — Aus einer Mischung der concentrirten Lösung des einbasischen Barytsalzes mit gesättigtem Barytwasser setzen sich nach einiger Zeit krustenförmig verwachsene Warzen eines basischen Barytsalzes ab, welches mit der Formel $C_7H_5Ba_3O_4$ (bei 130°) dem von Strecker (1) dargestellten dreibasischen Bleisalz entspricht. — *Bromprotocatechusäure*, $C_7H_5BrO_4$, erhält man leicht durch Zusammenreiben der Säure mit Brom und Umkrystallisiren des im Wasserbad erwärmten Products aus heissem Wasser. Sie krystallisirt in feinen, wasserfreien, rhombischen Nadeln und liefert durch Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von 4 Th. Kalihydrat bis zur breiigen Consistenz, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine in rhombischen Nadeln krystallisirbare Säure, welche in ihrem Verhalten und annähernd auch in der Zusammensetzung mit der Gallussäure, $C_7H_5O_5 + H_2O$, übereinstimmt. — Barth spricht sich für die Identität der Carbohydrochinonsäure mit Protocatechusäure aus, sofern beide Säuren gleiche Reaction, Schmelzpunkt und Krystallform haben und sofern beide beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140° neben Kohlensäure ein Gemisch von Hydrochinon und Oxyphensäure liefern.

Gallussäure.

Vermischt man, nach J. Löwe (2), eine kalt gesättigte Lösung von Gallussäure mit salpeters. Silber, so entsteht — aber erst beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab — ein weißer Niederschlag von galluss. Silber, der sich nach einiger Zeit, selbst im Dunkeln, unter Ausscheidung von metallischem Silber schwärzt. Die überstehende Lösung läßt dann nach der Entfernung des Silberüberschusses beim Verdunsten einen gelben, stark klebenden

(1) Jahresber. f. 1861, 387. — (2) J. pr. Chem. CII, 111; Zeitschr. Chem. 1868, 111; Bull. soc. chim. [2] IX, 388; N. Arch. ph. nat. XXXI, 330.

Rückstand, in welchem sich jedoch noch Krystalle von Gallussäure erkennen lassen. Zersetzt man dagegen eine Lösung von galluss. Baryt, wie sie durch Digestion von kohlen. Baryt mit der Säure bei Luftabschluss erhalten wird, mit einem Ueberschuss an salpeters. Silber, so entsteht sogleich ein tief schwarzer Niederschlag, in welchem bald feinzerteiltes, graues metallisches Silber zu erkennen ist. Die abfiltrirte, durch Chlorbaryum vom Silberüberschuss befreite Flüssigkeit giebt dann mit essigs. Blei einen gelben Niederschlag, aus welchem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine tiefgelbe Lösung erhalten wird. Der beim Verdampfen dieser Lösung bleibende, gummiartige, in kaltem Wasser leicht lösliche, sauer reagirende, adstringirend schmeckende Rückstand zeigt in seinem Verhalten gegen organische Basen, Leimlösung, thierische Haut und Metallsalze eine so große Uebereinstimmung mit der Eichengerbsäure, daß Löwe annimmt, die letztere sei ein Oxydationsproduct der Gallussäure.

Eine Lösung von freier Gallussäure setzt nach C. Barfoed (1) auf Zusatz von salpeters. Silber in der Kälte erst nach einigen Minuten, in der Wärme sogleich metallisches Silber als grauen Niederschlag und als Spiegel ab. Eine überschüssige Säure enthaltende Lösung von galluss. Alkali giebt dagegen einen weißen krystallinischen Niederschlag, der sich leicht in Salpetersäure und unter dunkler Färbung auch in Ammoniak löst. Beim Stehen wird der Niederschlag grau und beim Erhitzen mit der überstehenden Flüssigkeit bildet sich ein schöner Silberspiegel. Ist die Lösung des galluss. Salzes wenn auch nur ganz schwach alkalisch, so färbt sie sich auf Zusatz des Silbersalzes, ähnlich wie eine Lösung von Gerbsäure, dunkelbraun.

Von der Zusammensetzung des nachstehend beschriebenen Barytsalzes und anderer schon bekannter Salze aus-

(1) J. pr. Chem. CII, 314.

Gallussäure. gehend betrachtet H. Hlasiwetz (1) die Gallussäure als eine vierbasische Säure. Vermischt man die durch Sättigung der Gallussäure erhaltene Lösung des sauren Salzes mit Barytwasser, so entsteht ein weißer, bei Luftzutritt sehr rasch dunkelblau werdender Niederschlag. Nimmt man die Fällung und das Auswaschen mit ausgekochtem Wasser bei völligem Luftabschluß (in einer Atmosphäre von Wasserstoff) vor, so gelingt es bei raschem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure, das Salz so rein zu erhalten, daß seine Zusammensetzung (bei 150°) der Formel $C_7H_2Ba_4O_8$ entspricht; lufttrocken enthält es 5 Mol. (17 pC.) Wasser.

Nach E. Grimaux (2) tritt beim Zusammenreiben von Gallussäure mit Brom eine lebhafte Reaction ein und das unter Entwicklung von Bromwasserstoff sich rasch entfärbende Gemenge enthält, je nach dem Verhältniß des angewendeten Broms, Mono- oder Dibromgallussäure. Die mit 1 Mol. Brom und 1 Mol. Gallussäure (etwa gleiche Gewichte) dargestellte *Monobromgallussäure*, $C_7H_5BrO_8 = C_6HBr \left(\begin{smallmatrix} GO_2H \\ (HO)_3 \end{smallmatrix} \right)$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in kleinen, durchsichtigen, gelben hexagonalen Tafeln, die bei 100° weiß und undurchsichtig werden; aus heiß gesättigter Lösung schießt sie in farblosen Nadeln an. Sie ist leicht löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung, oxydirt sich leicht an der Luft bei Gegenwart von Alkalien und färbt sich mit Kalk- oder Barytwasser rosenroth, grünlich und orangegebl, mit Ammoniak und Kali orangegebl, mit Eisen-

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 28; J. pr. Chem. CI, 118; Zeitschr. Chem. 1867, 273; Chem. Centr. 1867, 356; Bull. soc. chim. [2] IX, 500. — (2) Compt. rend. LXIV, 976; Bull. soc. chim. [2] VII, 479; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 238; J. pr. Chem. CIV, 227; Zeitschr. Chem. 1867, 431; Chem. Centr. 1867, 844.

chlorid schwarz. — Die *Dibromgallussäure*, $C_7H_4Br_2O_6$ (bei Gallussäure. 135° getr.) erhält man durch Zusammenreiben der Säure mit einem Ueberschuß (2 bis 3 Th.) an Brom und Auflösen des Products in dem dreifachen Gewicht siedenden Wassers. Sie bildet sich auch neben der einfach gebromten Säure und schießt dann später als die letztere an. Sie krystallisirt in langen zerbrechlichen Nadeln oder prismatischen Blättern, welche bei 100° noch ein Mol. Wasser enthalten. Sie löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, in Aether und Alkohol, färbt sich mit Kalk- oder Barytwasser rosenroth, hellgrün bis dunkelroth, in ätherischer Lösung mit Barytwasser indigblau und dann mit Wasser roth. Ammoniak, Kali und Natron geben mit der Säure eine orangegelbe, beim Verdünnen rosenroth werdende, Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung.

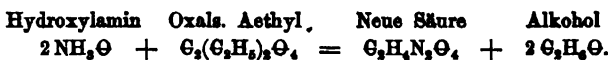
Auch H. Hlasiwetz (1) hat über einige gebromte Säuren Mittheilung gemacht. *Bromgallussäure*, $C_7H_4Br_2O_6$, erhielt Er nach demselben Verfahren wie Grimaux aus der heiß bereiteten wässerigen Lösung in bräunlich gefärbten monoklinometrischen Krystallen von den beim Gyps oft beobachteten Formen. Sie löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid prächtig violettblau, mit Ammoniak feuerroth, dann braun und giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich beim Schütteln indigblau färbt. — Die in gleicher Weise erhaltene *Brompyrogallussäure*, $C_6H_3Br_3O_5$, bildet hell lederfarbige flache Nadeln des rhombischen Systems, die sich etwas schwerer in heißem Wasser lösen, als die Bromgallussäure, sich aber gegen Reagentien fast genau wie diese verhalten. — *Bromoxyphensäure*, $C_6H_3Br_4O_5$, ist in

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 38; J. pr. Chem. CI, 63; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 249; Zeitschr. Chem. 1867, 285; Chem. Centr. 1867, 382; Bull. soc. chim. [2] IX, 501.

Wasser unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in lichteröthlich bräunlichen Nadeln des rhombischen Systems. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelblau, mit Aetzkali goldgelb und wird durch Barytwasser gallertartig gefällt.

Oxalsäure. C. Scheibler (1) beobachtete, daß das in Wasser fast unlösliche oxals. Blei, ähnlich wie auch der oxals. Kalk, im Zuckersaft der Runkelrüben, vielleicht in Folge von dessen Gehalt an citronens. Salzen, löslich ist.

Oxalohydroxamsäure. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf oxals. Aethyl bilden sich, nach H. Lossen (2), zwei der Formel $C_2H_4N_2O_4$ (oder einem Multiplum derselben) entsprechende Säuren :



Die eine, bis jetzt allein untersuchte, *Oxalohydroxamsäure* genannte Säure, scheidet sich als Hydroxylaminsalz, $C_2H_4N_2O_4, NH_2O$, in dünnen Blättchen aus, wenn man eine wenige Minuten im Sieden erhaltene alkoholische Lösung von 1 Mol. oxals. Aethyl und etwas mehr als 3 Mol. Hydroxylamin erkalten läßt. Die durch Zersetzung dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure erhaltene Oxalohydroxamsäure bildet in kaltem Wasser schwer lösliche mikroskopische Prismen, die bei 105° verpuffen. Die Salze sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und explodiren bei 130 bis 180° oder beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure mit lautem Knall. Das Hydroxylaminsalz zersetzt sich langsam unter 100° , verpufft bei 105° und bewirkt auf Papier oder der Haut eine röthliche, durch stärkere Säuren verschwindende Färbung. Das Kalisalz, $C_2H_4KN_2O_4$, krystallisirt aus siedendem Wasser in warzenförmigen Aggregaten, das Natronsalz, $C_2H_4NaN_2O_4$, in

(1) Aus der Zeitschr. f. die Rübensucker-Industrie 1866, 515 in Zeitschr. Chem. 1867, 62. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 129; Bull. soc. chim. [2] VIII, 117.

kleinen Tafeln, das Kalksalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ca}_2\text{N}_2\text{O}_4$ und das Zinksalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Zn}_2\text{N}_2\text{O}_4$, sind flockige, allmählig körnig krystallinisch werdende, in Wasser ganz unlösliche Niederschläge. Das mit einem Gehalt von 43 pC. Baryum vielleicht der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ba}_2\text{N}_2\text{O}_4$, entsprechende Barytsalz ist in Wasser so gut wie unlöslich, bildet mikroskopische linsenförmige Krystalle und zerfällt in Berührung mit Salpetersäure in Kohlensäure und Oxalsäure.

Zur Gewinnung der Oxanilsäure durch Zusammen- Oxanilsäure.
schmelzen von Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure (1) ist es nach A. Claus (2) zweckmässig, die geschmolzene Masse mit Wasser auszuziehen, die Lösung mit überschüssigem Kalk zu kochen und das mit Schwefelsäure übersättigte Filtrat mit Aether zu schütteln, der Oxanilsäure aufnimmt. — Sofern beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Oxanilsäure unter Entwicklung von Stickgas nur Phenol und Oxalsäure gebildet wird, nimmt Claus an, dass dem Stickstoffatom die Rolle des verbindenden Glieds der beiden Kohlenstoffkerne der Oxanilsäure zuzuschreiben und die letztere demnach als Oxaphenylaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CO}_2\text{H}$ zu betrachten sei.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (3) empfehlen zur Darstellung des Diäthoxalsäureäthers (4), $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3$, das folgende Verfahren als expeditiv und eine reichliche Ausbeute gebend. Man bringt in eine Flasche, die mindestens die dreifache Capacität des ganzen einzufüllenden Flüssigkeitsvolumens hat, frisch und fein gekörntes, getrocknetes und noch heisses Zink, gießt sogleich die von Frankland und Duppa vorgeschriebene Mischung (409 Grm. Jodäthyl und 191 Grm. oxals. Aethyl) und hierauf eine Diäth-
oxalsäure.

(1) Jahresber. f. 1847/48, 598. — (2) Ber. der naturf. Ges. in Freiburg i. Br. 1867; Zeitschr. Chem. 1868, 158. — (3) In der S. 338 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1863, 375; f. 1864, 372; f. 1865, 378.

Diäthoxalsäure.

kleine Menge einer Mischung von 1 Th. Zinkäthyl und 2 Th. Aether zu, bringt die Flasche in ein kaltes Wasserbad und verbindet sie mit einem umgekehrten Kühler. Zur Einleitung der Reaction erhitzt man gelinde, bis die Destillation beginnt, läßt alsdann das Wasser des Bades abfließen, überläßt die Mischung einige Stunden sich selbst und beendigt die Einwirkung schließlicly durch nochmaliges gelindes Erhitzen. Nachdem die Mischung wieder abgekühlt ist, gießt man so viel heißes Wasser zu, daß sich dieselbe gut durchschütteln läßt, spült alles in ein Destillirgefäß von Zinn und destillirt über freiem Feuer. Das aus drei Schichten bestehende Destillat schüttelt man mit etwa 40 CC. Aether, gießt die ätherische Schichte von der wässerigen ab, destillirt sie, schüttelt mit dem unterhalb 120° übergegangenen Antheil den wässerigen Rückstand, destillirt abermals und entzieht durch wiederholte gleiche Behandlung dem Wasser den Aether so viel als möglich. Der minder flüchtige Antheil des ganzen Destillates wird nun getrocknet und der reine, bei 175° siedende Diäthoxalsäureäther durch fractionirte Destillation isolirt, wobei nur Spuren einer Verbindung von höherem Siedepunkt zurtückbleiben. Die folgenden Daten zeigen, daß ein geringer Zusatz von Zinkäthyl die Reaction wesentlich erleichtert, ein größerer aber keinen Vortheil bringt.

Bei Anwendung von	und Zinkäthyl	betrug die	die
409 Grm. Jodäthyl		Dauer der Reaction	Ausbeute
191 Grm. oxals.	0 Grm.	15 Stunden	82 Grm.
Aethyl	1 "	5 "	90 "
	5 "	2 "	105 1/3 "
	22 1/4 "	2 1/4 "	104 "

Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit des Zinks) hindert die Einwirkung oder erschwert sie in hohem Grade.

Mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure in gelinder Wärme behandelt, wird nach denselben Chemikern die Diäthoxalsäure, $C_6H_{12}O_8$, unter Bildung von Kohlensäure und Propion, $C_6H_{10}O$ (65,1 pC.

vom Gewicht der Säure betragend) nach der S. 341 gegebenen Gleichung zerlegt. Zur Darstellung des Propions kann Diäthoxalsäureäther durch Kalilauge zersetzt und nach dem Abdestilliren des Alkohols das rohe Kalisalz der Oxydation unterworfen werden. Das so erhaltene Propion stimmt in Geruch und den übrigen Eigenschaften mit dem von Wanklyn (1) beschriebenen überein. Es siedet constant bei 101° . Sein spec. Gew. ist bei $0^{\circ} = 0,8145$, bei $15^{\circ} = 0,8015$, Wasser von 4° als Einheit gesetzt. Es löst sich in etwa 24 Th. Wasser, viel weniger in Salzlösungen; mit saurem schweflgs. Natron verbindet es sich nicht. Durch Erhitzen mit schwefels. Bichromatlösung wird es nur langsam, im geschlossenen Rohr aber nach etwa 15stündiger Einwirkung vollständig zu Propionsäure und Essigsäure oxydirt. Vgl. S. 341.

A. Geuther (2) hat über Versuche berichtet, welche unter Seiner Leitung von B. Wackenroder ausgeführt wurden, um die Nichtidentität der Diäthoxalsäure mit Leucinsäure festzustellen und darüber zu entscheiden, ob die erstere als Diäthylglycolsäure zu betrachten ist. In Bezug auf die erste Frage hat der Vergleich einiger leucins. (3)

(1) *Propion* aus Natriumäthyl und Kohlenoxyd (Jahresber. f. 1866, 811). Identisch hiermit ist *Propion* aus propions. Baryt (Morley, Jahresber. f. 1861, 437); *Propion* aus Zinkäthyl und Chlorpropionyl (Freund, Jahresber. f. 1860, 313). Isomer und sämmtlich mit saurem schweflgs. Natron verbindbar sind *Propion* (*Aethylpropylaldehyd*) aus Butteressigsäure, Siedep. 110° (Limpricht und v. Usler, Jahresber. f. 1855, 509); *Aethylaceton* (*Dimethylaceton*) aus essigs. Salzen, Siedep. $90-95^{\circ}$ (Fittig, Jahresber. f. 1859, 341); *Aethylaceton* aus Äthylacetonkohlen. Äthyl, Siedep. 101° (Frankland und Duppa, Jahresber. f. 1865, 307); *Methyl-Butyral* aus butters. Kalk, Siedep. 111° (Friedel, Jahresber. f. 1858, 295); ferner *Valeraldehyd*, Siedep. 101° . — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. III, 421; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 705; Chem. Centr. 1867, 897, 913; Bull. soc. chim. [2] X, 84. — (3) Bestiglich der leucins. Salze bezieht Geuther sich auf die Angaben von Waage (Jahresber. f. 1861, 381) und Thudichum (ebendasselbst 780).

Diäthoxalsäure.

und diäthoxals. Salze Folgendes ergeben. — *Diäthoxals. Ammoniak* schießt bei dem Verdunsten der Lösung von Diäthoxalsäure in überschüssigem Ammoniak über concentrirter Schwefelsäure in großen farblosen blätterigen Krystallen an; *leucins. Ammoniak* ist unkrystallisirbar. *Diäthoxals. Zinkoxyd* scheidet sich aus der verdünnten kochenden Lösung der Säure auf Zusatz von essigs. Zinkoxyd in zu wawellitartigen Formen gruppirten Nadeln aus, die im trockenen Zustande Atlasglanz haben. Es ist wasserfrei, schwerlöslich in kaltem und noch weniger in heißem Wasser (die kalt bereitete Lösung scheidet bei dem Erhitzen Salz ab); in kochendem Weingeist löst es sich schwieriger als in Wasser und in absolutem Alkohol fast nicht. *Leucins. Zinkoxyd* krystallisirt mit 1 Aeq. Krystallwasser in Schuppen, die sich in heißem Wasser leichter als in kaltem und noch leichter in heißem Weingeist lösen. Auch das *diäthoxals. Kupferoxyd* weicht als unkrystallisirbares leichtlösliches Salz von dem *leucins. Kupferoxyd*, das ein schwerlöslicher Niederschlag ist, — und das *diäthoxals. Silberoxyd* durch seinen (1 Aeq. betragenden) Wassergehalt von dem wasserfreien *leucins. Silberoxyd* ab. Diese Verschiedenheiten lassen keinen Zweifel darüber, daß die Diäthoxalsäure nicht mit der Leucinsäure identisch ist.

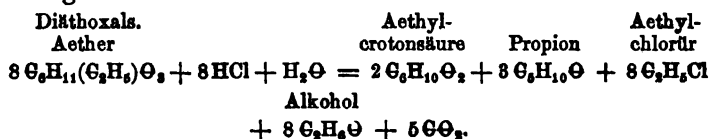
Versuche zur Darstellung der (mit der Diäthoxalsäure zu vergleichenden) Diäthylglycolsäure aus Aethylglycolsäure blieben ohne Erfolg. Aethylglycols. Natron nahm zwar, mit Natrium im Oelbade auf 150° erhitzt, eine kleine Menge des Metalls auf (wohl in Folge eines Wassergehaltes), allein das Product bildete mit Alkohol und Jodäthyl nur Aethylglycolsäureäther und Aethylglycolsäure. Eben so wenig gelang die Zersetzung des Aethylglycolsäureäthers durch Erhitzen mit trockenem Aethernatron auf 150°. Mit Natrium im Oelbad auf 120 bis 140° erhitzt, verwandelte sich der Aether unter Gasentwicklung in eine braune dickliche Masse, welche nach weiterem Erhitzen mit der für das Natrium berechneten Menge Jodäthyl durch

Destillation neben unverändertem Aethylglycolsäureäther (zwischen 170 und 180° destillirend) 1) einen bei 251 bis 255° siedenden Antheil, von der Formel $C_{30}H_{36}O_{10}$, und 2) einen bei 270° siedenden, von der Formel $C_{24}H_{44}O_{10}$ lieferte. Die erste Verbindung, eine gelbliche ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,01 bei 19°, betrachtet Geuthner als *Di-äthylglycolsäureäther*, die zweite als *Aethyl-Di-äthylglycolsäureäther*.

Die vergleichende Prüfung des Verhaltens der Diäthoxalsäure und des Aethylglycolsäureäthers gegen einige Reagentien ergab die folgenden Resultate. Wird Diäthoxalsäureäther mit dem dreifachen Volum rauchender Salzsäure im geschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt, so zerfällt er unter Bildung von Aethylchlorür und Abscheidung der Diäthoxalsäure, welche nach dem Verdampfen der wässrigen Lösung rein zurückbleibt (der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Säure wurde bei 74,5° gefunden. Ein Theil derselben löst sich in 2,85 Th. Wasser von 17,5°). Wird der Aether längere Zeit (10 Stunden) mit Salzsäure auf 150° erhitzt, so zerfällt die Diäthoxalsäure unter Bildung von *Aethylcrotonsäure*, $C_6H_{10}O_2$, und *Propion*, C_3H_7O , als Hauptproducten. Man trennt dieselben am besten in der Weise, daß man den wässerigen Theil des braungefärbten Röhreninhaltes und eben so den öligen (diesen unter Zusatz von Wasser) destillirt, das ölige Destillat von dem wässerigen trennt, diesem durch wiederholte Rectification den noch gelösten Antheil entzieht, die vereinigten öligen Flüssigkeiten mit Natronlauge sättigt und abermals destillirt. Das noch alkohol- und wasserhaltige Product wird durch Schütteln mit Chlorcalcium vom Wasser und dem größten Theil des Alkohols befreit und liefert bei der Rectification Propion vom Siedepunkt 101° und dem spec. Gewicht 0,811 bei 11,5° und in allen Eigenschaften mit der von Freund, Morley und Wanklyn dargestellten Verbindung (vgl. S. 453) übereinstimmend. Die rückständige alkalische Flüssigkeit trübt sich beim

Diäthoxalsäure.

Uebersättigen mit Schwefelsäure und scheidet die Aethylcrotonsäure als krystallinisch erstarrendes Oel ab; durch Destillation mit Wasserdämpfen wird sie rein erhalten (der in dem wässerigen Destillat gelöste Antheil läßt sich durch öfteres Cohobiren noch zum Theil gewinnen). Die Aethylcrotonsäure krystallisirt in langen farblosen Nadeln von eigenthümlichem Geruch, bei 41,5° schmelzend und schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig; sie ist schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Das von Frankland und Duppa als seifenartig beschriebene Barytsalz schießt bei dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in schönen farblosen Krystallen an; auch das leichtlösliche Ammoniaksalz krystallisirt gut in breiten Nadeln, verliert aber durch Verdunstung leicht Ammoniak. Geuther giebt für die Zersetzung des Diäthoxalsäureäthers durch Salzsäure in höherer Temperatur die Gleichung:



Fünffach-Chlorphosphor wirkt nur in der Wärme auf Diäthoxalsäure unter Entwicklung von Salzsäure, aber ohne Bildung von Chloräthyl ein. Man erhält nach Beendigung der Reaction, welche zwischen gleichen Moleculen der beiden Verbindungen erfolgt, eine flüssige Mischung, aus welcher ein etwaiger Ueberschuß von Fünffach-Chlorphosphor unverändert krystallisirt. Wird das Product zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in Wasser eingetragen, so bleibt eine farblose dickliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch zurück, die aber durch das anhaftende Wasser langsam (rascher beim Erhitzen mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 100°) in Salzsäure und Diäthoxalsäure zerfällt. Geuther betrachtet diese Flüssigkeit als *Diäthoxalsäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$, gebildet nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 + \text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} + \text{POCl}_3$

+ HCl. Wird dagegen die bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor erhaltene Mischung unmittelbar der Destillation unterworfen, so geht zuerst Phosphoroxychlorid, später unter Aufschäumen und Bräunung der Masse und raschem Steigen des Thermometers eine ölige Flüssigkeit über, die sich mit Wasser zu Aethylcrotonsäure und Salzsäure umsetzt und folglich *Aethylcrotonsäurechlorid* ist, gebildet nach der Gleichung :



entsprechend der von Frankland und Duppa beobachteten Verwandlung des Diäthoxalsäureäthers in Aethylcrotonsäureäther bei der Behandlung mit Phosphorchlorür oder Phosphorsäureanhydrid.

Aethylglycolsäureäther wird dagegen bei der Destillation mit Phosphorchlorür oder Phosphorsäureanhydrid zwar theilweise unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, Entweichen von Salzsäure und (mit Phosphorsäure) eines mit blauer Flamme brennenden Gases zer setzt, das Destillat besteht aber im Wesentlichen aus dem unveränderten Aether. Mit dem dreifachen Volum concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, zerfällt der Aether unter Bildung von Chloräthyl und Glycolsäure nebst wenig Aethylglycolsäure. In der Aethylglycolsäure ist das Aethyl demnach weniger innig mit der Glycolsäure verbunden, als in der Diäthoxalsäure.

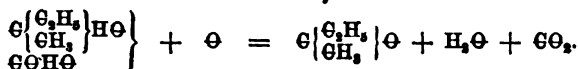
Geuther geht auf Grund dieser Beobachtungen in Betrachtungen über die Constitution der Diäthoxalsäure und Dimethoxalsäure einerseits und der isomeren Säuren andererseits ein und kommt zu dem Schluss, daß die Leucinsäure sich von dem „simplexen“ Caproylen, C_6H_{12} , die Diäthoxalsäure dagegen von dem „triplexen“ Triäthylen (C_2H_4)₃ ableitet, und daß die Aethylcrotonsäure als Aethylacetylessigsäure, $\text{CH}_3\text{C}\Theta(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{O}$, aufgefaßt werden kann.

Dith-
oxalsäure.

Aethomethoxalsäure liefert nach E. Th. Chapman und M. H. Smith (1) bei der Oxydation mittelst einer zehnprocentigen Chromsäurelösung neben viel Kohlensäure Methylaceton, C_4H_8O :

Aethomethoxalsäure

Methylaceton



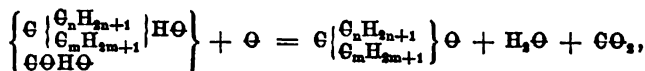
Das etwas nach Propion riechende Methylaceton siedet zwischen 82 und 83° und bildet mit zweifach-schwefligs. Salzen sehr leicht lösliche, bei 100° zersetzbare Verbindungen. Durch weitere Behandlung mit Chromsäure geht es in Essigsäure über :

Methylaceton

Essigsäure



Dimethoxalsäure, $C_4H_8O_3$ (2), liefert bei gleicher Behandlung Kohlensäure, Wasser und gewöhnliches Aceton. — Auf Grund dieser Ergebnisse stellen Chapman und Smith die allgemeine Regel auf, daß die primären Säuren der Milchsäurereihe (diejenigen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradical an Kohlenstoff gebunden enthalten) bei beschränkter Oxydation unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff Aldehyde liefern, die secundären (diejenigen, welche zwei Alkoholradicale an Kohlenstoff gebunden enthalten) Acetone, nach der Gleichung :



in welcher die Werthe von n und m positive ganze Zahlen sind, oder einer derselben = Null wird. Man hat :

Bei Milchsäure (welche durch Oxydation

Aldehyd liefert)

n = 1; m = 0.

Bei Dimethoxalsäure

n = 1; m = 1.

Bei Aethomethoxalsäure

n = 2; m = 1.

Bei Dithoxalsäure

n = 2; m = 2.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 296; Zeitschr. Chem. 1867, 440; Chem. Centr. 1867, 765. — (2) Jahresber. f. 1864, 373.

Die genannten Chemiker finden dieses Verhalten sowohl zur Darstellung von Ketonen, als zur Untersuchung isomerer Fettsäuren (durch Verwandlung derselben in gebromte Säuren, Ueberführung in Oxysäuren und Oxydation dieser letzteren) verwerthbar.

Nach einer vorläufigen Notiz von W. Morkownikoff (1) sind Städeler's Acetonsäure, Frankland's Dimethoxalsäure und die aus Monobromisobuttersäure entstehende Isooxybuttersäure (2) als identisch zu betrachten.

Um Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage nach der Homologie der Bernsteinsäure mit Oxalsäure zu gewinnen, hat Claus (3) das Verhalten der ersteren Säure zu einigen Agentien geprüft, welche auf Oxalsäure in ganz bestimmter Weise einwirken. Er fand, daß Bernsteinsäure, entgegen den Vermuthungen und vorläufigen Angaben von Church (4), durch nascirenden Wasserstoff nicht reducirt wird. Kocht man die wässerige Lösung der Säure mit granulirtem Zink, so wird dieses unter heftiger Wasserstoffentwicklung angegriffen, indem sich bernsteins. Zinkoxyd als krystallinischer Niederschlag abscheidet; es bildet sich dabei, selbst nach mehrstündigem Kochen oder auf Zusatz von Schwefelsäure, keine Spur einer anderen flüchtigen oder nicht flüchtigen Säure. Ebenso wenig wird die Bernsteinsäure in der wässerigen oder in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Natriumamalgam verändert. Es gelingt ferner nicht, im Bernsteinsäureäther nach dem von Frankland und Duppa (5) für den Oxalsäureäther beschriebenen Verfahren Wasserstoff durch Alkoholradicale

Bernsteinsäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 434; ausführlich mit theoretischen Betrachtungen Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 339. — (2) Jahresber. f. 1866, 314. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 49; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 136; Bull. soc. chim. [2] VIII, 353. — (4) Jahresber. f. 1863, 370. Vgl. auch eine hierauf bestigliche Discussion zwischen Church und Claus, Laboratory I, 62; Chem. News XVI, 209, 219. — (5) Jahresber. f. 1863, 375.

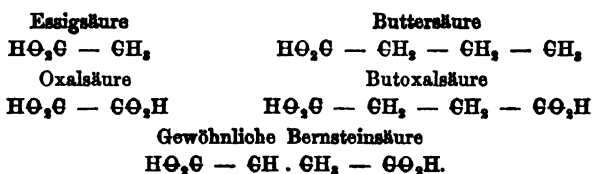
Bernsteinsäure.

zu ersetzen. Durch längeres Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäureäthyläther mit 1, 2 oder 4 Mol. Jodäthyl und überschüssigem Zink erhielt Claus unter schließlicher Entwicklung eines Gases (wahrscheinlich Aethyl) eine gelbe pflasterähnliche Masse, die an der Luft wie durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung in Zinkoxyd, basisches Jodzink und gewöhnlichen Bernsteinsäureäther zersetzt wurde. Absoluter Aether löst die gelbe Masse mit Hinterlassung von basischem Jodzink und Zinkoxyd auf; die Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine gummöse gelbe jodhaltige Substanz, welche beim Erhitzen und auch durch Wasser unter Abscheidung von gewöhnlichem Bernsteinsäureäther zerlegt wird. Es gelang Claus nicht, aus dieser Substanz, welche Er als ein, Jodzink und bernsteins. Zinkomonäthyl ($C_2H_5Zn \cdot O_2G - C_2H_4 - GO_2 \cdot ZnC_2H_5$) enthaltendes Gemenge betrachtet und deren Bildungsweise Er eingehend bespricht, die letztere Verbindung rein zu isoliren. Bernsteins. Amyl wurde ferner durch mehrstündige Einwirkung von Natriumamalgam und schließliches Erhitzen der Mischung mit Wasser (abgesehen von einer theilweisen Zersetzung in Bernsteinsäure und Amylalkohol) nicht verändert (1). Aus diesem Verhalten, welches Claus in ganz gleicher Weise auch für Sebacylsäure und Sebacylsäureäther constatirte, folgert Derselbe, daß Oxalsäure einerseits und Bernsteinsäure sowie die Sebacylsäure andererseits verschiedenen Reihen angehören. Er bespricht den innigen Zusammenhang, welcher zwischen Oxalsäure und Essigsäure besteht und glaubt, daß die mit der Oxalsäure wirklich homologe Bernsteinsäure als Butoxalsäure dieselben Beziehungen zu Buttersäure zeigen müßte; sie würde durch Wasserstoff zu Butyllactinsäure reducirt werden und durch die Einwirkung von Jodäthyl und Zink

(1) Fehling hatte bei Anwendung von Kalium aus Bernsteinsäureäthyläther einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5O_2$ erhalten. Ann. Ch. Pharm. XLIX, 192.

Diäthylbutyllactinsäure liefern. Den Ausdruck für ihre Constitution und ihre Beziehungen sieht Claus in den Formeln

Bernsteinsäure.



Die mehrfach beobachtete Bildung von Bernsteinsäure aus Buttersäure (1) beruht nach Claus' Versuchen nicht auf einer einfachen Oxydation, sondern auf einer tiefergehenden Zersetzung und ist immer nur höchst unbedeutend.

Von Chlorpropionsäure ausgehend, die aus Lactylchlorid bereitet war, hatte H. Müller (2) Cyanpropionsäureäther und aus diesem durch Kochen mit Kalilauge eine kleine Menge einer krystallisirbaren Säure erhalten, welche Er nach dem Geruch ihres Dampfes als Bernsteinsäure betrachtete. Er vermuthete hiernach, daß die von Simpson entdeckte Bildung der Bernsteinsäure aus Aethylencyanür in zwei Phasen erfolge, indem zuerst Cyanpropionsäure entstehe. Nach H. Wichelhaus (3), welcher diesen Gegenstand jetzt ebenfalls untersucht hat, verhalten sich die beiden isomeren Chlorpropionsäuren (S. 400) bei der Behandlung nach Müller's Verfahren verschieden. Der aus dem α Chlorpropionsäureäther dargestellte α Cyanpropionsäureäther liefert eine Säure, welche abweichend von der Bernsteinsäure schon bei 130° schmilzt, in 5,4 Th. kalten Wassers löslich ist und als Natronsalz keinen Niederschlag mit Eisenchlorid bildet, während die aus dem β Chlorpropionsäureäther in gleicher Weise dargestellte krystallisirte Säure zwischen 170 und 180° schmilzt, in den Formen der Bernsteinsäure sublimirt, über 20 Th.

(1) Jahresber. f. 1850, 377; f. 1861, 454. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 108. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 247; Bull. soc. chim. [2] VIII, 108.

Bernsteinsäure.

Wasser zur Lösung erfordert und die für die Bernsteinsäure charakteristische Reaction mit Eisenchlorid giebt. Die aus der β Chlorpropionsäure erhaltene Bernsteinsäure ist demnach die wahre, als Aethylendicarbonssäure zu betrachtende, die aus der α Chlorpropionsäure dargestellte dagegen die isomere Aethylendicarbonssäure.

M. Simpson (1) fand Seinerseits, daß bei dem Erhitzen von 1 Mol. Aethylidenchlorür in alkoholischer Lösung mit zwei Mol. Cyankalium auf 160 bis 180° und Kochen des Productes mit Kali nicht, wie Er erwartet hatte, die mit der Bernsteinsäure nur isomere Aethylendicarbonssäure, sondern wie aus Aethylencyanür (2) gewöhnliche Bernsteinsäure (Schmelzp. 179°) in geringer Menge entsteht. Er vermuthet aber, daß das Aethylidenchlorür sich beim Erhitzen mit Cyankalium theilweise zu Aethylenchlorür umsetzte. — Ganz denselben Versuch hat mit gleichem Resultat auch H. Mühlhäuser (3) unter Erlenmeyer's Leitung ausgeführt (die Mischung wurde auf 240 bis 250° erhitzt). Erlenmeyer, welcher constatirte, daß der bei der Reaction unangegriffene Theil des Aethylidenchlorürs *nicht* in Aethylenchlorür verwandelt ist (4), besprach die möglichen Bildungsweisen der Bernsteinsäure aus Aethylidenchlorür. A. Claus (5) legte Seine Ansicht über die Constitution der beiden Bernsteinsäuren dar.

Weinsäure.

Juette und de Pontèves (6) empfehlen die Verwendung des Traubenmarks (Trester) zur Gewinnung der

(1) Compt. rend. LXV, 351; Bull. soc. chim. [2] VIII, 436; Chem. News XVI, 286; Laborat. I, 446; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 373; Zeitschr. Chem. 1867, 673; J. pr. Chem. CIII, 59; Chem. Centr. 1868, 235. —

(2) Jahresber. f. 1860, 432; f. 1861, 359, 654. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 593; Chem. Centr. 1868, 236; Bull. soc. chim. [2] IX, 316; die ausführlichere Mittheilung von Erlenmeyer Ann. Ch. Pharm. CXLV, 365. — (4) Daß das Aethylidenchlorid für sich erhitzt bei 215° nicht in Aethylenchlorid übergeht, hat Tollens gezeigt, Jahresber. f. 1866, 500. — (5) In der S. 459 angeführten Abhandlung. — (6) Aus den Ann. du génie civil, Aug. 1867, 535 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 458.

Weinsäure. Das abgepresste (3 bis 4 pC. weins. Kalk Weinsäure. enthaltende) Mark wird einige Stunden mit etwa 2 pC. Schwefelsäure gekocht, die Flüssigkeit der Gährung unterworfen, nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Kreide gesättigt und aus dem abgeschiedenen weins. Kalk die Weinsäure nach bekannter Methode dargestellt. — Wenn in Folge der Anwesenheit von Magnesia oder von pectinartigen Substanzen die Zersetzung des weins. Kalks durch Schwefelsäure nicht vollständig eintritt, so ist es zweckmäßiger, das Mark mit 4 bis 5 Th. Wasser und so viel kohlens. Natron zu erhitzen, daß nach dreistündigem Kochen die Flüssigkeit neutral ist. Aus der abgegossenen Lösung krystallisirt beim Erkalten das weins. Alkali.

V. v. Lang (1) hat optisch-krystallographische Bestimmungen der sauren weins. Salze des Ammoniums, Thalliums, Rubidiums und Cäsiums ausgeführt. Nach Seinen Messungen krystallisiren die drei letzteren ebenfalls im rhombischen System und sind mit dem sauren weins. Kali und Ammoniak isomorph. Es ist das Axenverhältniß (wenn die von Rammelsberg (2) angenommene Stellung der Krystalle beibehalten wird):

	a	b	c
	Brachy- diagonale	Makro- diagonale	Haupt- axe
für saures weins. Thalliumoxydul, $\text{C}_4\text{H}_2\text{TlO}_6 =$	0,6911	: 1	: 0,7186
für saures weins. Rubidiumoxyd, $\text{C}_4\text{H}_2\text{RbO}_6 =$	0,6878	: 1	: 0,7015
für saures weins. Cäsiumoxyd, $\text{C}_4\text{H}_2\text{CsO}_6$, wenig abweichend; die Mes- sungen waren nur annähernde.			
für saures weins. Kali (nach Scha- bus)	0,7115	: 1	: 0,7372
für saures weins. Ammoniak (nach de la Provostaye)	0,6988	: 1	: 0,7086

W. H. Perkin (3) untersuchte die Producte der Ein-

(1) In der S. 3 angeführten Abhandlung. — (2) Dessen Handbuch der krystallographischen Chemie, Berlin 1855, S. 304. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 188; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 274; Zeitschr. Chem.

Weinsäure. Wirkung der Chlorverbindungen von Säureradicalen auf Weinsäure, Traubensäure und deren Aether (1). — Beim 2- bis 3stündigen Erhitzen eines kleinen Ueberschusses von weins. Aethyl mit Chlorbenzoyl auf 100° bildet sich *benzoweins. Aethyl*, $C_4H_5(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O_6$, welches durch Waschen mit kohlens. Natron und Wasser, Lösen in Aether und Verdampfen der mit kohlens. Natron entwässerten Lösung rein erhalten wird. Es ist ein dickflüssiges, durchsichtiges, in Wasser untersinkendes Oel, welches beim längeren Stehen namentlich unter Wasser zu einer Masse farbloser prismatischer Krystalle erstarrt. Die reine feste Verbindung schmilzt bei 64° zu einem zähflüssigen Oel, welches in Berührung mit einem Stückchen des festen Körpers unter Wärmeentwicklung sofort wieder in durchsichtigen Prismen krystallisirt. Es destillirt unter Zersetzung, mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, löst sich auch etwas in siedendem Wasser zu einer schwach bitter schmeckenden, neutral reagirenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten sich milchig trübt und dann prismatische Krystalle absetzt. Wässerige Kalilösung wirkt nicht zersetzend, mit Natrium scheint sich unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung und beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak (neben Benzoëssäure) Tartramid, Benzotartramid und Alkohol zu bilden. Versuche, ein zweites Wasserstoffatom in dem weins. Aethyl durch Benzoyl zu ersetzen, blieben ohne Resultat. — Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf traubens. Aethyl entsteht das isomere *benzotraubens. Aethyl*, welches weniger leicht krystallisirt und schon bei 57° schmilzt. — Das benzoweins. Aethyl wird durch alkoholische Kalilösung

1867, 243; J. pr. Chem. CI, 390; Chem. Centr. 1867, 593; Ann. ch. phys. [4] XI, 494; Bull. soc. chim. [2] IX, 222. — (1) Man vgl. diese Angaben von Perkin mit den früheren von Rochleder (Jahresber. f. 1858, 247), von Pilz (Jahresber. f. 1861, 368) und von Wislicenus (Jahresber. f. 1864, 391).

leicht zersetzt, indem bei einem Ueberschuß der letzteren Benzoësäure und Weinsäure entstehen; wendet man dagegen verdünnte Lösungen und weniger Kali an, so bildet sich *Aethylbenzoweinsäure*, $C_{13}H_{14}O_7 = C_4H_4(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O_6$, welche nach der Entfernung des Alkohols aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit in büschelförmig vereinigten harten Nadeln krystallisirt. Sie ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, röthet Lackmus und wird durch Kali leicht zersetzt. Die Mutterlange der Aethylbenzoweinsäure enthält viel Benzoweinsäure (1). — Beim Erhitzen von weins. Aethyl (2 Mol.) mit Succinylchlorür (1 Mol.) auf 100° bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt, bildet sich *succinoweins. Aethyl*, $C_{20}H_{20}O_{14} = C_6H_6(C_4H_4O_2)(C_2H_5)_4O_{12}$, als dickflüssiges, neutrales, mit Alkohol und Aether mischbares Oel, welches durch alkoholische Kalilösung wie durch Destillation zersetzt wird. — *Acetobenzoweins. Aethyl*, $C_{17}H_{20}O_8 = C_4H_4(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O_6$, erhält man durch 3- bis 4stündiges Erhitzen von benzoweins. Aethyl mit einem geringen Ueberschuß von Chloracetyl auf 140 bis 150° und Lösen des mit Wasser behandelten Products in Aether als farbloses, schweres, sehr dickflüssiges neutrales Oel, welches mit alkoholischer Kalilösung in Alkohol, Essigsäure, Benzoësäure und Weinsäure zerfällt. — Weins. Aethyl wird von Chloracetyl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure angegriffen; bei der Einwirkung gleicher Moleküle beider Körper bildet sich *acetoweins. Aethyl*, $C_4H_4(C_2H_5)_2O(C_2H_5)_2O_6$, als neutrales farbloses, bitter schmeckendes Oel, welches nur unter Zersetzung destillirt, sich etwas in Wasser löst und aus dieser Lösung durch Kochsalz wieder abgeschieden wird. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak zersetzt es sich unter Bildung eines syrupartigen Products; mit Chlorbenzoyl entsteht, unter

(1) Jahresber. f. 1857, 307.

Weinsäure. Entwicklung von Salzsäure, ein dickes farbloses Oel und mit Natrium eine gummiartige Substanz. — Bei der Behandlung von weins. Aethyl mit 2 Mol. Chloracetyl entsteht *diacetoweins. Aethyl*, $C_4H_2(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_2O_8$, als aus Wasser in großen prismatischen Krystallen anschliessende, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Verbindung. Sie schmilzt bei 67° zu einem farblosen, erst in Berührung mit einem festen Körper erstarrenden Oel und destillirt bei 294 bis 298° unter nur geringer Zersetzung. Natrium entwickelt damit keinen Wasserstoff. — Mit traubens. Aethyl erhält man in gleicher Weise durch Einwirkung von Chloracetyl das aceto- und diacetotraubens. Aethyl. Letzteres ist fest, in Nadeln oder Prismen krystallisirbar, etwas löslicher in Wasser als das entsprechende Weinsäurederivat. Es schmilzt schon bei $50,5^\circ$ und destillirt bei etwa 298° unter schwacher Zersetzung. — Digerirt man gepulverte Weinsäure einige Zeit mit 3 Th. Chloracetyl, so bildet sich *Diacetoweinsäure-Anhydrid*, $C_4H_2(C_2H_3O)_2O_8$, als zäher krystallinischer Körper, der bei 126 bis 127° schmilzt, bei mäßigem Erhitzen in kleinen Prismen sublimirt, aber oberhalb 250° in Essigsäureanhydrid und andere Producte zerfällt. Das entsprechende *Diacetotraubensäure-Anhydrid* schmilzt ebenfalls bei 126° und gleicht überhaupt dem aus Weinsäure erhaltenen. — Das aus der Luft rasch Feuchtigkeit aufnehmende Diacetoweinsäure-Anhydrid löst sich in warmem Wasser allmähig unter Bildung von *Diacetoweinsäure*, $C_4H_4(C_2H_3O)_2O_8$, welche zu einer gummiartigen, zerfließlichen und stark sauren Masse eintrocknet. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne Bildung des Anhydrids, mit Alkalien zerfällt sie in Weinsäure und Essigsäure. Sie ist zweibasisch und bildet sehr leicht lösliche, nur schwierig rein darstellbare Salze. Das neutrale Natron- und Kalisalz sind krystallinisch und zerfließlich; das saure Kalisalz, $C_3H_3KO_8$, ist ein krystallinisches, nicht zerfließliches Pulver; das Kalksalz, $C_3H_3Ca_2O_8$, ist amorph, zerfließlich; das Barytsalz, $C_3H_3Ba_2O_8$, krystallisirt aus der syrupdicken

Lösung in langen Nadeln; das Kupfersalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}_2\text{O}_8$, ist blau, krystallinisch, sehr leicht löslich; das Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}_2\text{O}_8$, ist eine weiße, in Wasser äußerst lösliche, krystallinische Masse. — Die aus Diacetotraubensäureanhydrid und Wasser entstehende *Diacetotraubensäure* ist der eben beschriebenen Säure sehr ähnlich, zerfällt aber mit Alkalien in Essigsäure und Traubensäure. — Mit Natrium entwickelt das weins. Aethyl Wasserstoff, aber wegen der Zähflüssigkeit nur sehr langsam; löst man dasselbe in 5 bis 6 Vol. Benzol, so geht die Einwirkung rasch vor sich, indem zuerst eine amorphe gelblichbraune und dann eine gelatinöse Natriumverbindung des weins. Aethyls entsteht. — Perkin folgert aus diesen Thatsachen, daß die vieratomige Weinsäure sich einerseits wie eine zweibasische Säure, andererseits wie ein zweiatomiger Alkohol verhalte und daß der in dem weins. Aethyl durch Säureradicale ersetzbare Wasserstoff nicht der basische, sondern der alkoholische Wasserstoff sei.

G. Schnitzer (1) hält es, mit Bezug auf den Vorschlag von Perret (2), zur Darstellung der Citronensäure für zweckmäßiger, den erwärmten frischen Citronensaft mit Kalk oder Kreide nur bis zur schwach sauren Reaction zu neutralisiren, weil durch den Kalküberschuß auch die gährungserregenden Bestandtheile gefällt werden. Der abgeschiedene citrons. Kalk hält sich, nach einmaligem Anrühren mit warmem Wasser und raschem Trocknen lange Zeit unzersetzt. Citronensäure.

Nach E. T. Chapman und M. H. Smith (3) läßt sich Citronensäure von Weinsäure dadurch unterscheiden, daß beim Kochen eines citrons. Salzes mit einer stark alkalischen Lösung von übermangans. Kali die Flüssigkeit sich allmählig und bleibend grün färbt, während mit einem

(1) Aus dem polytechn. Journ. CLXXXV, 42 in Chem. Centr. 1868, 272. — (2) Jahresber. f. 1866, 402. — (3) The Laboratory I, 89; J. pr. Chem. CII, 320.

Citronensäure. weins. Salz unter denselben Umständen die Reduction der Uebermangansäure unter Abscheidung von Manganhyperoxyd eintritt.

Nach W. Morkownikoff und Th. v. Purgold (1) zerfällt Citronensäure, wenn sie mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Wasser im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 160° erhitzt wird, langsam in Itaconsäure (vielleicht mit kleinen Mengen von Mesaconsäure), Kohlensäure und Wasser (2). In kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur erfolgt dieselbe Zersetzung bei Gegenwart von Schwefelsäure. Auch andere Säuren werden nach der vorläufigen Angabe der genannten Chemiker bei gleicher Behandlung in ähnlicher Weise zerlegt. Weinsäure zerfällt bei 180°; die zunächst wahrscheinlich entstehende Brenztraubensäure wird aber weiter verändert. Anissäure zersetzt sich mit verdünnter Schwefelsäure erst bei 200° unter Abscheidung öligler Tropfen (Phenol?).

Itaconsäure und Itaweinsäure. Th. Wilm (3) hat aus der Itaconsäure durch Einwirkung von unterchloriger Säure eine der Citraweinsäure (4) isomere Säure, die *Itaweinsäure* erhalten. — Er empfiehlt zur Darstellung der Itaconsäure, die vorher auf dem Wasserbad entwässerte Citronensäure der trockenen Destillation zu unterwerfen, bis die übergehende Flüssigkeit sich hellbraun färbt. Die beim Stehen des Destillats durch Auflösung des ölartigen Citraconsäureanhydrids gebildete concentrirte Lösung von Citraconsäure wird nun in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhitzt, wo die Umwandlung in Itaconsäure rasch und sicher erfolgt. Der erkaltete Röhreninhalt bildet eine weisse, aus feinen Säulen

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 264; Bull. soc. chim. [2] VIII, 274. —

(2) Dasselbe Verhalten constatirte Pebal (Jahresber. f. 1856, 463) für Aconitsäure, aber nicht für Citronensäure. Vgl. ferner bezüglich der Gallussäure Jahresber. f. 1865, 400; bezüglich einiger aromatischen Säuren Jahresber. f. 1866, 385 ff. und Ann. Ch. Pharm. CXXXIX, 143 ff. —

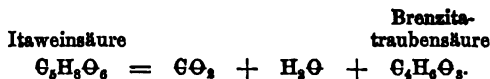
(3) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 28; Zeitschr. Chem. 1867, 134; J. pr. Chem. CI, 493; Bull. soc. chim. [2] VIII, 356. — (4) Jahresber. f. 1863, 387; f. 1864, 393.

bestehende Krystallmasse, die aus der concentrirten wässerigen Lösung in großen, zu einer harten Kruste vereinigten Rhombenoctaedern anschiefst. — Fügt man eine etwa einprocentige Lösung von unterchloriger Säure mit dem darin aufgeschlämmten Quecksilberoxydchlorid nach und nach zu einer nicht mehr als 2 pC. enthaltenden, durch Eis abgekühlten und vor dem Licht geschützten Lösung von itacons. Natron, so riecht die Flüssigkeit nach 5 bis 10 Minuten nicht mehr nach unterchloriger Säure, sondern angenehm chloroformartig. Mit concentrirteren Lösungen ist die Einwirkung so heftig, daß unter Kohlensäureentwicklung völlige Zersetzung eintritt. Das vom Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat enthält das (durch Aether entziehbare aber nicht rein abzuschheidende) Additionsproduct, $C_5H_7ClO_5$, welches aber beim Verdampfen nach der Gleichung $C_5H_7ClO_5 + H_2O = C_5H_8O_6 + HCl$ in Itaweinsäure sich umsetzt. Zur Gewinnung der letzteren wird die durch wiederholtes Verdampfen von freier Salzsäure befreite Flüssigkeit unter Zusatz von Ammoniak durch essigs. Blei gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vorsichtig verdampft, und — nach der Entfernung des Restes der Salzsäure durch kohlen. Silber und des Silbers durch Schwefelwasserstoff — im luftverdünnten Raum der Verdunstung überlassen. Oder man zersetzt den aus itaweins. Natron und Chlornatrium bestehenden Rückstand mit der geeigneten Menge von Schwefelsäure und entzieht der eingetrockneten Masse die durch Umwandlung in das Bleisalz zu reinigende Säure. Im reinen Zustande ist dieselbe eine amorphe, glasige, in gelinder Wärme honigartig riechende Masse; sie zerfließt an der Luft, löst sich auch leicht in Alkohol und verflüchtigt sich bei 100° nicht unerheblich mit den Wasserdämpfen. Die Alkalisalze krystallisiren nicht und verhindern die Fällung von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Alkalien. Itaweins. Kalk, $C_5H_6Ca_2O_6 + H_2O$ (?), bildet in Wasser schwerlösliche krystallinische Massen; itaweins.

Itaconsäure
und
Itaweinsäure.

Itaconsäure
und
Itaweinsäure.

Baryt, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ba}_2\text{O}_6$ (bei 110° getr.), ist amorph, leicht in Wasser löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Auch das Kupfer- und das Zinksalz sind amorph und leichtlöslich; das Bleisalz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, ist in Wasser schwerlöslich und krystallisiert aus einer Mischung von itaweins. Ammoniak mit essigs. Blei in stark glänzenden monoklinometrischen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Das Silbersalz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ag}_2\text{O}_6$, ist ein voluminöser, in Wasser löslicher Niederschlag, der sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren läßt. — Durch trockene Destillation zerfällt die Itaweinsäure zwischen 125 und 170° in Kohlensäure, Wasser und in eine neue, als *Brenzätraubensäure* bezeichnete Säure, welche sich im Retortenhalse in öligen Streifen condensirt; bei 190 bis 230° bilden sich gefärbte, empyreumatisch riechende Producte, beim Verdampfen des Destillats über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum bleibt die (mit Wasserdämpfen flüchtige) neue Säure als zähflüssige, leicht in Wasser und Alkohollösliche, sauer riechende Masse zurück. Die Salze derselben krystallisiren nicht; das Barytsalz, $2\text{C}_4\text{H}_5\text{BaO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100° getr.), ist amorph, glasartig; das ebenfalls amorphe Bleisalz ist nach dem Trocknen schwerlöslich aber hygroscopisch, das Silbersalz ist löslich und sehr leicht zersetzbar. Für die Bildung der Säure giebt Wilm die Gleichung :



Itamal- und
Paracon-
säure.

Th. Swarts (1) hat im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über die Pyrogensäuren der Citronsäure gezeigt, daß die isomeren chlorhaltigen Säuren, $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_4$, welche aus der Einwirkung von Salzsäure auf Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure hervorgehen, durch Austausch

(1) Aus den Verh. der Belg. Acad. vom 6. Juli 1867 in Instit. 1867, 339, 340; Bull. soc. chim. [2] IX, 317; Zeitschr. Chem. 1867, 646 (Bericht von Kekulé Instit. 1867, 339; Zeitschr. Chem. 1867, 651).
— (2) Jahresber. f. 1866, 404.

des Chlors gegen den Wasserrest $H\Theta$ in neue, der Aepfelsäure homologe Säuren verwandelt werden. Die Citramonochlorbrenzweinsäure zerfällt, wie schon angegeben, mit Kali in Kohlensäure und Crotonsäure; das ihr entsprechende Hydroxylderivat ist die von Carius (1) beschriebene Citramalsäure. Die Itamonochlorbrenzweinsäure geht hierbei (wie ebenfalls schon früher erwähnt) in Itamalsäure, die Mesamonochlorbrenzweinsäure in Mesamalsäure über. Diese drei isomeren Säuren sind zerfließlich, leicht schmelzbar und unterscheiden sich somit auch von der bei 135° schmelzenden, von Simpson (2) als Oxypyroweinsäure beschriebenen Säure. Neben der Itamalsäure bildet sich unter gewissen Umständen aus der Itamonochlorbrenzweinsäure eine neue, der Itaconsäure isomere und Paraconsäure genannte Säure. Die *Itamalsäure*, $C_6H_8O_6$, bildet sich, wenn man auf die bis zum Schmelzpunkt (135°) erhitzte Itamonochlorbrenzweinsäure tropfenweise kaltes Wasser fallen läßt, bis keine Salzsäure mehr entweicht; zweckmäßiger ist es, die gechlorte Säure in verdünnter Lösung mit einem kohlen. Alkali zu kochen, bis die Flüssigkeit neutral ist, und nach dem Verdampfen mit etwas Salzsäure dem Rückstand die Säure mit alkoholfreiem Aether zu entziehen. Oder man kocht eine verdünnte Lösung der Itamonochlorbrenzweinsäure mit kohlen. Kalk, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, verdampft nach dem Neutralisiren mit etwas Kalkwasser zum Syrup und vermischt mit viel Alkohol. Der ungelöst bleibende, durch Erwärmen mit erneutem Alkohol pulverig werdende itamals. Kalk wird nun in warmem Wasser vertheilt und mit der erforderlichen Menge Oxalsäure zersetzt. Aus der über Schwefelsäure verdampften Lösung krystallisirt die Itamalsäure in langen verworrenen Nadeln, welche sehr zerfließlich und auch in Alkohol und Aether

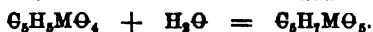
(1) Jahresber. f. 1864, 397. — (2) Jahresber. f. 1864, 394.

Itamalsäure- und
Paraconsäure.

löslich sind. Sie schmilzt bei 60 bis 65°, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und auch beim Erhitzen für sich auf 100° unter Verbreitung eines an Melasse erinnernden Geruchs. Bei der trockenen Destillation liefert sie neben Wasser Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, was bei dem analogen Zerfallen der Aepfelsäure dafür spricht, daß die Itamalsäure wirklich der letzteren homolog ist. Sie bildet, als zweibasische Säure, zwei Reihen von Salzen; die neutralen können direct oder durch doppelten Austausch oder auch durch Zersetzung der Itamonochlorbrenzweinsäure mit einer Base erhalten werden; sie sind Anfangs stets gummiartig oder gelatinös und werden erst bei längerem Kochen mit Wasser krystallisirbar oder pulverig. In neutraler Lösung werden sie durch Eisenoxydsalze rothbraun gefällt; mit Kupfer-, Silber- und Bleisalzen entstehen die unten beschriebenen schwerlöslichen Verbindungen. Die sauren Salze entstehen auch beim Erhitzen mit paracons. Salzen in verdünnter wässriger Lösung :

Neutrales paracons.
Salz

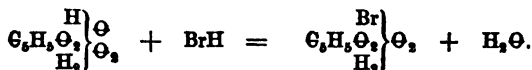
Saures itamals.
Salz



Analog wie in der Aepfelsäure der alkoholische Wasserrest $H\Theta$ gegen Brom unter Bildung von Brombernsteinsäure ausgetauscht werden kann, so geht auch die Itamalsäure beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Itamonobrombrenzweinsäure über :

Itamalsäure

Itamonobrombrenz-
weinsäure



Itamals. Natron, $C_6H_5Na_2O_5$, erhält man durch Kochen von Itamonobrombrenzweinsäure mit kohlen. Natron und Vermischen der vollkommen neutral gewordenen, stark verdampften Lösung mit viel Alkohol. Der ausgeschiedene, mit absolutem Alkohol gewaschene zähe Syrup erstarrt erst nach längerem Kochen mit Wasser zu einer sehr zerfließlichen, aus langen, äußerst feinen Nadeln bestehenden

krystallinischen Masse. *Saures itamals. Ammoniak*, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{NH}_4)\text{O}_5 + \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5$, bleibt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als faserige Masse, die aus heissem Alkohol in kleinen, dem Chlorbaryum ähnlichen hexagonalen Tafeln anschiefst. *Itamals. Kalk*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ca}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, bildet in der oben angegebenen Weise dargestellt ein kreideartiges Pulver, welches in heissem Wasser noch schwerer löslich ist als in kaltem und bei längerer Berührung mit kaltem Wasser sich in die lösliche gummiartige Modification verwandelt. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure liess sich daraus kein saures Kalksalz erhalten; es entstand hierbei das in kleinen harten Krystallen anschiefsende Salz $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ca}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$. *Itamals. Blei*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pb}_2\text{O}_5$, bildet sich beim Vermischen einer kalten Lösung von neutralem itamals. Natron mit salpeters. Blei als käsiger, im Ueberschuss des Bleisalzes löslicher Niederschlag, der unter heissem Wasser ähnlich wie das äpfels. Blei (wie es scheint unter Wasserverlust) zu einer weichen Masse schmilzt, nach längerem Kochen diese Eigenschaft aber verliert. Mit essigs. Blei entsteht in einer Lösung von itamals. Natron erst auf Zusatz von etwas Ammoniak ein Niederschlag. Kocht man die Mischung beider Salze einige Zeit, so setzt sich beim Erkalten ein weisses krystallinisches, nicht schmelzbares Salz ab, welches ebenfalls der Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pb}_2\text{O}_5$ entspricht. *Itamals. Silber* ist ein gallertartiger, wahrscheinlich 1 Mol. Wasser enthaltender Niederschlag, der sich aus heissem Wasser nach längerem Kochen der Lösung als wasserfreies krystallinisches Pulver von der Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ag}_2\text{O}_5$ absetzt. *Itamals. Kupfer*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cu}_2\text{O}_5$, ist heiss gefällt ein grünlich-blauer krystallinischer, sich langsam bildender Niederschlag; durch Neutralisiren der freien Säure mit Kupferoxydhydrat erhält man das basische Salz $2 \text{C}_5\text{H}_5\text{Cu}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O}$. *Itamals. Aethyl* ist eine farblose, angenehm pfefferartig riechende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. — Die oben erwähnte *Paraconsäure*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4$, erhält man durch

Itamal- und
Parnacon-
säure.

Itamal- und
Paracons-
säure.

mehrstündiges Erhitzen auf 140° (oder besser 48 stündiges Sieden) von Itamono-chlorbrenzweinsäure mit Wasser, Neutralisiren mit kohle. Kalk, Ausfällen des itamals. Kalks durch Alkohol, Vermischen des Filtrats mit Aether und Zerlegen des ausgeschiedenen paracons. Kalks mit Oxalsäure. Am zweckmässigsten behandelt man die Itamono-chlorbrenzweinsäure mit kohle. Silber in der Siedehitze und zerlegt das aus dem heißen Filtrat anschießende paracons. Silber mit Schwefelwasserstoff. Bei Anwendung von Silberoxyd bildet sich auch etwas itamals. Silber. Die Paraconsäure bildet, ähnlich wie die Itamalsäure, eine krystallinische, bei etwa 70° schmelzende Masse, welche sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nur schwierig in Aether löst. Bei der Destillation liefert sie Citraconsäure-anhydrid und durch Bromwasserstoffsäure wird sie in Itamono-brombrenzweinsäure verwandelt. Die paracons. Salze gehen so leicht in itamals. Salze über, daß man jedesmal die letzteren erhält, wenn man Paraconsäure mit Basen neutralisirt. Man stellt sie durch Zersetzung des Silbersalzes mit einem Chlormetall in der Kälte dar, aber auch hierbei kann es (wie namentlich mit dem Kali- und Ammoniaksalz) eintreten, daß statt des paracons. Salzes ein saures itamals. Alkalisalz sich bildet. *Paracons. Natron*, $C_6H_5NaO_4$, krystallisirt beim Verdampfen der Lösung im leeren Raum in zerfließlichen verworrenen Nadeln, deren Lösung beim Erwärmen sauer wird und dann nach dem Neutralisiren gallertartiges itamals. Silber giebt. *Paracons. Kalk*, $2 C_6H_5CaO_4 + 3 H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und schießt in feinen glänzenden Nadeln an, welche an trockener Luft ein Mol. Wasser, die beiden anderen erst bei 120° verlieren. *Paracons. Silber*, $C_6H_5AgO_4$, krystallisirt aus heißem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln und geht beim Kochen mit Silberoxyd in itamals. Salz über.

Zuckersäure.

Krystallisirtes, nach dem Verfahren von Heintz (1)

Zuckersäure.

dargestelltes zuckers. Aethyl verwandelte sich nach der Angabe von A. Baltzer (1) durch gelindes Erwärmen mit 4 Mol. Chloracetyl unter Entwicklung von Salzsäure in ein Gemenge einer krystallinischen Verbindung mit einem in Wasser unlöslichen Oel. Die durch kalten Alkohol von dem Oel befreiten, nicht unzersetzt schmelzbaren Krystalle ergaben die Formel $C_{10}H_{10}O_8$, wonach die Verbindung vielleicht aus dem Aether beigemischter freier Zuckersäure entsprechend der Gleichung $C_6H_{10}O_8 + 4 C_2H_5OCl = C_{10}H_{10}O_8 + 4 HCl + 2 C_2H_4O_2$ sich bildete. — Beim Erhitzen des krystallisirten zuckers. Aethyl-Chlorcalciums mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Chloracetyl auf 100° entsteht eine gummiartige Masse, welche an wasserfreien Aether ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, über Schwefelsäure größtentheils krystallinisch erstarrendes Oel abgibt. Die Krystalle sind *tetraacetylzuckers. Aethyl* von der Formel $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_4(C_2H_5)_2(C_2H_5O)_4O_8$. Aus Alkohol krystallisirt dieser Aether in farblosen monoklinometrischen Prismen, die bei 61° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen und mit alkoholischer Kalilauge verharzen.

Isodulcit-
säure.

G. Malin (2) hat die von Hlasiwetz und Pfandler (3) bei der Oxydation von Isodulcit beobachtete Säure, die *Isodulcitsäure*, näher untersucht. Man erhält diese Säure durch einstündiges Sieden von Isodulcit mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,33, Verjagen des Säureüberschusses im Wasserbad und Fällen der verdünnten, vorher mit Kalkmilch schwach übersättigten Lösung mit Bleizucker. Das gut ausgewaschene Bleisalz liefert nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats die freie Säure als schwach gefärbten Syrup, in

(1) Aus den Verh. der naturf. Gesellsch. in Zürich 1867, 303 in Zeitschr. Chem. 1868, 219; Bull. soc. chim. [2] X, 263. — (2) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 395; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 197; Chem. Centr. 1868, 268; kurze Notiz Zeitschr. Chem. 1868, 509; Bull. soc. chim. [2] X, 264. — (3) Jahresber. f. 1868, 586.

welchem sich beim Stehen körnige, glasartige, kaum in Weingeist, aber leicht in Wasser lösliche Krystalle bilden. Die Säure schmeckt rein und angenehm sauer, wirkt nicht reducirend auf eine alkalische Lösung von Kupferoxyd, und schmilzt unter Bräunung im Wasserbad. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat sie die Formel $C_6H_{10}O_9$, wonach die Bildung aus dem Isodulcit der Gleichung $C_6H_{14}O_6 + 5 O = C_6H_{10}O_9 + 2 H_2O$ entspricht. Von Salzen wurden untersucht: *Isodulcits. Baryt*, $C_6H_8Ba_2O_9$, und *isodulcits. Kalk*, $C_6H_8Ca_2O_9$ (bei 120° getrocknet), weisse, kaum krystallinische Niederschläge; *isodulcits. Cadmium*, $C_6H_8Cd_2O_9$, undeutliche krystallinische Ausscheidungen und Häute; der weisse, durch Bleizucker entstehende Niederschlag gab eine der Formel $C_6H_8Pb_4O_9$ sich nähernde Zusammensetzung; das Ammoniaksalz bildet eine hygroscopische Krystallmasse, das Silbersalz einen weissen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag.

Campher-
säure.

Schmilzt man, nach H. Hlasiwetz und A. Grabowski (1), etwa 15 Grm. Camphersäure mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in einer Silberschale, bis die Wasserstoffentwicklung eintritt, und erhitzt dann gelinder, bis der Schaum wieder einsinkt, so scheidet sich bei gelungener Operation aus der in Wasser gelösten und mit Schwefelsäure übersättigten Schmelze nur wenig eines braunen theerartigen Oels ab und die davon durch ein nasses Filter getrennte Flüssigkeit giebt beim wiederholten Schütteln mit Aether mehrere Säuren an diesen ab. Der flüchtige Theil dieser Säuren besteht aus Buttersäure oder aus einem Gemisch dieser mit Valeriansäure. Der nicht flüchtige Theil enthält zwei Säuren, von welchen die eine A als undeutlich krystallinisches Kalksalz ausgefällt wird, wenn man die mit Ammoniak übersättigte Lösung mit

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 402; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 205; vorläuf. Anz. Wien. acad. Anz. 1867, 175; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 508; Chem. Centr. 1868, 281.

Campher-
säure.

Chlorcalcium zum Sieden erhitzt, während die andere Säure B gelöst bleibt. Die aus dem Kalksalz durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Entfärben des Filtrats mit Thierkohle und Ausziehen mit Aether erhaltene Säure A hat die Zusammensetzung und die wesentlichsten Eigenschaften der sog. *Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$. Sie krystallisirt aus Wasser in drusig und sternförmig verwachsenen Körnern und Rinden, schmeckt stark und rein sauer, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 114° und destillirt als wasserhelles Oel, welches nach einigen Stunden mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder krystallisirt. Das Kalksalz, $C_7H_{10}Ca_2O_4$, ist ein leichtes krystallinisches Pulver; das Silbersalz, $C_7H_{10}Ag_2O_4$, ein weißer in viel Wasser löslicher Niederschlag. — Die in Lösung bleibende Säure B wird daraus in ähnlicher Weise wie die Pimelinsäure aus dem Kalksalz abgeschieden und bildet einen fast farblosen, sauren, durch Bleiessig fällbaren Syrup, wahrscheinlich von der Formel $C_{10}H_{16}O_6$. Von der Camphresinsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie mit salpeters. Silber erst nach dem Neutralisiren der concentrirten Lösung durch Ammoniak einen Niederschlag giebt. Die Salze mit alkalischen Erden sind gummiartig. Bei der Destillation geht ein meist grünlich gefärbtes dickflüssiges Oel über, welches neben etwas Camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$, zum größeren Theil aus der unveränderten Säure B besteht.

Terephtalsäure verwandelt sich, nach R. Mohs (1), bei mehrtägiger Berührung mit Natriumamalgam in ziemlich concentrirter alkalischer Lösung durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in Hydrotereptalsäure, $C_8H_8O_4$. Die letztere scheidet sich beim Neutralisiren mit Salzsäure als weißer, flockiger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag ab, der in der Siedehitze ammoniakalische Silberlösung reducirt.

Hydrotereptal-
säure.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 68.

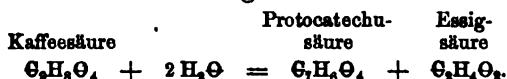
Kaffeegerbsäure.

H. Hlasiwetz (1) untersuchte die Zersetzungsproducte der Kaffeegerbsäure durch Kalihydrat. Die durch partielle Fällung eines Kaffeedecocts mit Bleizucker, Zersetzung des zweiten nicht mehr milchfarbigen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats zur Extractconsistenz dargestellte Kaffeegerbsäure liefert mit 3 Th. Kalihydrat geschmolzen eine reichliche Menge von Protocatechusäure, als Endproduct der Zersetzung. Lässt man dagegen die Kaffeesäure mit 5 Th. Kalilauge von dem spec. Gew. 1,25 während $\frac{3}{4}$ Stunden in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlapparat sieden, so bildet sich in der rasch mit Schwefelsäure übersättigten Lösung ein Krystallbrei einer als *Kaffeesäure* bezeichneten Säure. Diese durch Abpressen und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigte Säure bildet strohgelbe, glänzende, prismen- und blättchenförmige, monoklinometrische Krystalle, aus Alkohol krystallisirt warzige feste Drusen und Krusten. Sie ist stark sauer, zerlegt kohlens. Salze mit Leichtigkeit, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grasgrün, auf weiteren Zusatz von kohlens. Natron dunkelroth, reducirt salpeters. Silber, aber nicht alkalische Kupferoxydlösung. Fixe ätzende Alkalien geben gelbe, an der Luft sich bräunende Lösungen, die ammoniakalische Lösung ist dagegen kaum gefärbt; concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rothbraun werdender Farbe; Salpetersäure oxydirt sie leicht zu Oxalsäure; Bromwasser bewirkt in der Lösung zuerst eine dunkelbraune Färbung, dann eine braune flockige Fällung; essigs. Blei erzeugt einen citrongelben, salpeters. Quecksilberoxydul einen fahlgelben, grünlich werdenden Niederschlag; ohne Wirkung ist Quecksilberchlorid und Kupfervitriol. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ent-

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 7; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 219; J. pr. Chem. CI, 97; Zeitschr. Chem. 1867, 266; Chem. Centr. 1867, 337; Bull. soc. chim. [2] IX, 122; Ann. ch. phys. [4] XII, 467.

Kaffeesäure.

spricht der Formel $C_9H_8O_4$, lufttrocken $2 C_9H_8O_4 + H_2O$. Das an der Luft sich dunkel färbende Barytsalz, $C_9H_7BaO + 2 H_2O$, bildet aus concentrisch gruppirten bernsteingelben Prismen bestehende Warzen, das Strontiansalz, $C_9H_7SrO_4 + 2 H_2O$, gelbliche Krusten; das Kalksalz, $2 C_9H_7CaO_4 + 3 H_2O$, drusige schwach gefärbte Krystallgruppen. Ein basisches Barytsalz, $2 C_9H_8Ba_3O_4 + 9 H_2O$, scheidet sich beim Vermischen der concentrirten Lösung des einbasischen Salzes mit Barytwasser in sehr schwer löslichen gelben Blättchen aus; ein basisches Kalksalz erhält man in analoger Weise mittelst Zuckerkalk als citrongelbe, rasch schmutziggrün werdende krystallinische Flocken. Durch Bleizucker wird in einer Lösung der Kaffeesäure das basische Bleisalz, $C_9H_8Pb_3O_4 + H_2O$, als citrongelber amorpher Niederschlag gefällt. *Kaffees. Caffein*, $C_9H_8O_4$, $C_8H_{10}N_4O_2 + 2 H_2O$, krystallisirt aus einer Lösung von äquivalenten Mengen beider Körper in siedendem Wasser in feinen, zu Sternen und Häufchen verwachsenen farblosen Nadeln. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Kaffeesäure in Protocatechusäure und Essigsäure :

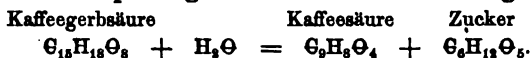


Bei der trockenen Destillation entsteht, neben einem theerartigen Rückstand, Brenzcatechin; ebenso bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen der Kaffeesäure ein ölartiger, die Reactionen des Brenzcatechins zeigender Körper, der mit dem von H. Müller (1) aus dem Kreosot des Holztheers erhaltenen identisch zu sein scheint. — Die Kaffeesäure ist isomer mit der Insolin-, Camphren-, Uvitin-, Isuvitinsäure, sowie mit der von Glinzer aus Aethylxylol erhaltenen Säure; sie ist dreiatomig und bildet das dritte, der Protocatechusäure entsprechende Glied der nachstehenden Reihe :

(1) Jahresber. f. 1864, 526.

Kaffeege-
rbsäure.Zimmtsäure
 $C_9H_7O \cdot H\Theta$ Cumarsäure
(Paracumarsäure)
 $C_9H_6O \cdot 2H\Theta$ Kaffeesäure
 $C_9H_6O \cdot 3H\Theta$ Benzoesäure
 $C_7H_5O \cdot H\Theta$ Salicylsäure
(Paraoxybenzoesäure)
 $C_7H_4O \cdot 2H\Theta$ Protocatechusäure
 $C_7H_4O \cdot 3H\Theta$

Neben der Kaffeesäure entsteht beim Kochen der Kaffeege-
rbsäure mit Kalilauge eine nicht krystallisirbare Zuckerart,
für welche annähernd die Formel $C_6H_{10}O_4$ gefunden wurde.
Von Rochleder's Analysen ausgehend berechnet Hlasi-
wetz für die Kaffeege-
rbsäure vorläufig die Formel $C_{15}H_{18}O_8$
und für ihre Spaltung durch Kali die Gleichung :



Die Bildung der Viridinsäure aus Kaffeege-
rbsäure ist vielleicht durch das ähnliche Verhalten der Kaffeesäure
gegen Alkalien bedingt. Versetzt man eine alkoholische
Lösung von Kaffeesäure mit alkoholischer Kalilösung, so
scheidet sich ein wenig haltbares Kalisalz aus und die gelbe
Flüssigkeit wird allmähig grasgrün und dann braun.

Viridinsäure.

Die von Rochleder (1) aus Kaffeege-
rbsäure erhaltene
Viridinsäure läßt sich, nach C. O. Čech (2), auch unmittel-
bar aus Kaffeebohnen gewinnen, wenn man dieselben, nach
der Entfernung des Fetts durch Auskochen mit Aether-
alkohol, als befeuchtetes Pulver der Luft aussetzt. Das
feuchte Pulver färbt sich nach einigen Tagen dunkel- bis
smaragdgrün und liefert dann durch Extrahiren mit Essig-
säure und Weingeist die Viridinsäure als braune amorphe
Masse.

Kaffeesäure.

Zur Darstellung der Kaffeesäure ist, nach H. Hlasi-
wetz (3), das Kaffeeextract (von H. Trommsdorff in
Erfurt) das beste Material. Man läßt 50 Grm. dieses Extracts
mit 100 bis 120 CC. Wasser und 50 Grm. Kalihydrat in

(1) Jahresber. f. 1847/48, 525. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII,
366; J. pr. Chem. CIII, 62; Zeitschr. Chem. 1867, 736; Chem. Centr.
1868, 48; Bull. soc. chim. [2] IX, 504. — (3) In der S. 481 angeführten
Abhandlung.

Im Verlage von Johann Ambrosius Barth in Leipzig sind erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben :

Kurzgefasstes Lehrbuch der Massanalyse nebst Anleitungen zu den geeignetsten Trennungsmethoden für massanalytische Bestimmungen und zur quantitativen Untersuchung technisch wichtiger Stoffe bearbeitet von Dr. Emil Fleischer. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. geh. 28 Sgr.

Handbuch der analytischen Chemie von Heinrich Rose. Sechste Auflage. Nach dem Tode des Verfassers vollendet von R. Finkener. I. Bandes 2te Lieferung. (Qualitative Analyse.) gr. 8. geh.

1 Rthlr. 18 Sgr.

Mit dieser Lieferung ist der erste Band des Werkes vollständig; die 2te Lief. des II. Bandes (Schluß des Ganzen) dürfte bis Ostern 1889 erscheinen.

Soeben erschien bei August Hirschwald in Berlin :
(zu beziehen durch alle Buchhandlungen.)

Grundzüge
der
modernen Chemie.

Nach A. Naquet's principes de chimie
deutsch bearbeitet

von

Dr. Eugen Sell.

Assistenten am chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Erster Band.

Anorganische Chemie.

8. Mit vielen in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis : 2 Rthlr.

Bei J. Ricker in Gießen ist erschienen :

Jahresbericht
über die Fortschritte der Chemie etc.
Register
zu den Berichten für 1857 bis 1866.

Preis : 3 Rthlr. 20 Sgr.

In Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg ist soeben erschienen :

Husemann, Dr. A., und Dr. Karl Kraut, Supplementband zu L. Gmelin's Handbuch der Chemie. Erste Abtheilung. Organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff, Anhang zu den Verbindungen mit 4 At. Kohlenstoff und Verbindungen mit 6 At. Kohlenstoff. gr. 8. broch. 4 Rthlr.

Dieser Supplementband, welcher die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiet der organischen Chemie in den letzten zehn Jahren nach dem Gmelin'schen System geordnet als Ergänzung zu dessen „**Handbuch der organischen Chemie**“ enthalten soll, wird auch für Nichtbesitzer des Hauptwerkes von Nutzen sein. Die II. (letzte) Abtheilung soll im Laufe dieses Jahres erscheinen.

Vom Hauptwerk ist zuletzt ausgegeben :

L. Gmelin's Handbuch der Chemie VII. Band, II. Abtheilung (der organischen Chemie IV. Band, II. Abtheilung). Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Dr. Karl Kraut. gr. 8. broch. 6 Rthlr.

Von den früher erschienenen Bänden enthält der I.—III. Band (5. Aufl. mit Zusätzen von Dr. Watts bis auf die neueste Zeit ergänzt von Dr. K. List) die **anorganische**, der IV.—VII. Bd., I. Abtheilung und VIII. Bd. (in Verbindung mit den HH. Lehmann in Jena, Rochleder in Prag, Carius in Marburg und Anderen herausgegeben von Dr. K. List und Dr. K. Kraut) die **organische Chemie**.

Preis jeden Bandes 4 Rthlr. 16 Sgr., der I. Abth. des VII. Bandes 5 Rthlr. 20 Sgr., des Registerhefts zum I.—V. Band 20 Sgr.

Die III. Abtheilung des VII. Bandes, womit das Werk beendigt sein wird, ist unter der Presse.

June 19 32¹/₂ - 15.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, C. Zöppritz

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1867.

Zweites Heft.

Ausgegeben am 30. April 1869.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1869.

einem geräumigen Kolben mit Kühlapparat eine Stunde lang sieden, übersättigt dann die mit etwa 200 CC. Wasser verdünnte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt das Filtrat dreimal mit Aether. Die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende (6 bis 7 Grm. betragende) Säure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Nach H. Hlasiwetz (1) lassen sich Kaffeesäure und Paracumarsäure, ähnlich wie Zimmtsäure, Cumarsäure u. s. w. durch Wasserstoffaddition in Hydrosäuren umwandeln. — Erhält man Kaffeesäure mit Wasser und einer angemessenen Menge Natriumamalgam in einem Kolben, der mit einem Kühlapparat verbunden ist, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde lang in schwachem Sieden, so ist die Bildung der Hydrokaffeesäure vollendet. Die farblos gewordene, für den Sauerstoffzutritt sehr empfindliche Flüssigkeit wird, ohne den Kolben zu öffnen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt. Der in Wasser gelöste syrupartige Rückstand des Aetherauszugs liefert nach mehrtägigem Stehen farblose rhombische Krystalle von *Hydrokaffeesäure*, $C_9H_{10}O_4$. Sie schmeckt schwach sauer, reducirt leicht alkalische Kupferoxydlösung, sowie salpeters. Silber, wird von Bleizucker weiß gefällt und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün und dann mit kohlens. Natron dunkel kirschroth. Die alkalische Lösung wird an der Luft schwach röthlich oder bräunlich. Die Salze sind gummiartig, oder durch Alkohol gefällt, weißse Niederschläge, deren Lösungen sich mit Eisenchlorid dunkelblau und bei einem Ueberschuß des letzteren grün färben. Untersucht wurden (bei 130° ge-

Hydrokaffeesäure und
Hydroparacumarsäure.

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 337; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 353; J. pr. Chem. CIII, 41; Zeitschr. Chem. 1867, 654; Chem. Centr. 1867, 893; Bull. soc. chim. [2] IX, 502; vorläufige Anzeige Wien. Acad. Ber. 1867, 61; J. pr. Chem. C, 445.

Jahresbericht f. Chem. u. s. w. für 1867.

trocknet) das Kalksalz, $C_9H_9CaO_4$, das Barytsalz, $C_9H_9BaO_4$, und das Bleisalz, $C_9H_7Pb_2O_4$. Die Hydrokaffeesäure ist demnach mit der Umbellsäure isomer. Neben der Hydrokaffeesäure bildet sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf die Kaffeesäure eine kleine Menge eines nicht krystallisirbaren, mit einer Spur Alkali sich grasgrün färbenden Körpers.

Aus Paracumarsäure erhält man (nach Versuchen von Malin) genau in derselben Weise *Hydroparacumarsäure*, $C_9H_{10}O_3$. Dieselbe schießt aus Wasser in kleinen wohl ausgebildeten, monoklinometrischen Krystallen an; sie verliert bei 100° nichts an Gewicht, schmilzt bei 125° , löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, wird von essigs. Blei, schwefels. Kupfer und Quecksilberchlorid nicht gefällt, kaum verändert durch Eisenchlorid, giebt aber mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weißen Niederschlag und reducirt alkalische Kupferlösung in der Siedehitze. Das Ammoniaksalz ist krystallisirbar; das Silbersalz, $C_9H_9AgO_3$, ein amorpher Niederschlag.

Chinagerbsäure.

Die nach dem Verfahren von R. Schwarz (1) dargestellte Chinagerbsäure zerfällt, wie O. Rembold (2) gezeigt hat, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Chinarothe. Der Zucker wurde in der von dem abgeschiedenen Chinarothe getrennten Flüssigkeit nachgewiesen durch successive Fällung mit Barytwasser, Bleiessig und Schwefelwasserstoff und Vermischen der concentrirten Lösung mit Alkohol. Es schied sich hierbei Zuckerbaryt, $C_6H_{11}BaO_6 + H_2O$, ab, aus welchem ein gelblicher Syrup von den Reactionen des Traubenzuckers erhalten wurde. Das durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigte Chinarothe ergab nach dem Trocknen

(1) Jahresber. f. 1851, 411. — (2) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 559; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 270; J. pr. Chem. CIII, 217; Zeitschr. Chem. 1867, 458; Chem. Centr. 1867, 465; Ann. ch. phys. [4] XIII, 480; Bull. soc. chim. [2] IX, 389.

bei 130° eine der Formel $C_{28}H_{22}O_{14}$ entsprechende Zusammensetzung, womit auch die Analyse der aus der ammoniakalischen Lösung fällbaren rothbraunen Barytverbindung, $C_{28}H_{20}Ba_2O_{14}$, und Kalkverbindung, $C_{28}H_{20}Ca_2O_{14}$, übereinstimmt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Chinarothe, neben etwas Essigsäure und einem braunen humusartigen Product, hauptsächlich Protocatechusäure.

O. Rembold (1) überzeugte sich ferner, daß sich ^{Chinovagerbsäure.} die Chinovagerbsäure nach dem oben für die Chinagerbsäure beschriebenen Verfahren in Zucker und Chinovarothe spalten läßt, und daß sie bei der Oxydation mit Kalihydrat Protocatechusäure liefert.

Das schon von Wittstein (2) als Zersetzungsproduct der Ratanhiagerbsäure beobachtete *Ratanhiarothe* erhält man, nach A. Grabowski (3), durch Fällung des heißen wässerigen Auszugs des Ratanhiaextracts mit Bleizucker, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Kochen des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure. Das sich hierbei abscheidende rothbraune Pulver hat, durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt und bei 130° getrocknet, dieselbe der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ entsprechende Zusammensetzung, wie nach Rochleder (4) das rothe Zersetzungsproduct des Kastaniengerbstoffs. Es zerfällt auch, wie dieses letztere, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure und Phloroglucin, welche beide Körper schon durch Schmelzen des Ratanhiaextracts mit Kalihydrat in reichlicher Menge gewonnen werden können. — Die von dem Ratanhiarothe getrennte Flüssigkeit enthält nur schwierig krystallisirbaren Zucker.

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 562; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 273. — (2) Jahresber. f. 1854, 656; auch L. Gmelin's Handb. VII, 943. — (3) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 562; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 274; J. pr. Chem. CIII, 219; Zeitschr. Chem. 1867, 459, 460; Chem. Centr. 1867, 467, 469; Ann. ch. phys. [4] XIII, 481. — (4) Jahresber. f. 1866, 692.

Filixgerbsäure.

Das schwer klar zu filtrirende wässerige Decoct der Wurzel von *Aspidium filix mas* tritt, nach G. Malin (1), an Aether eine kleine Menge eines braunen schmierigen Harzes ab und giebt dann mit Bleizucker und basischessigs. Blei Niederschläge, welche eine und dieselbe Gerbsäure, die *Filixgerbsäure*, enthalten. Dieselbe bildet nach Zersetzung der ausgewaschenen Niederschläge mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats ein bräunliches Extract, welches durch partielle Fällung mit Bleizucker und Zerlegung des helleren Theils des Niederschlags gereinigt werden kann. Sie hat grofse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure, ist hygroskopisch, giebt eine etwas trübe Lösung, wird von starkem Alkohol wenig, von gewöhnlichem Alkohol ziemlich reichlich aufgenommen, giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von kohlens. Natron violett werdende Färbung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung und wird von Leimlösung gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheiden sich bald dunkel ziegelrothe Flocken von *Filixroth* ab, während unkrystallisirbarer Zucker, $C_6H_{12}O_6$, gelöst bleibt. Das aus der alkoholischen Lösung durch Wasser oder aus der ammoniakalischen durch Salzsäure gefällte Filixroth ergab bei der Analyse der Formel $C_{36}H_{18}O_{12}$ entsprechende Zahlen; es zerfällt bei der Oxydation mit Kalihydrat in Protocatechusäure und Phloroglucin. — Den von Luck (2) als Tannaspidsäure beschriebenen Körper hält Malin im Wesentlichen für Filixroth.

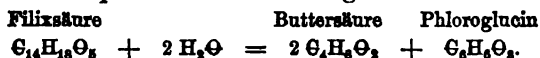
Filixsäure.

A. Grabowsky (3) stellte einige Versuche mit der von Luck beschriebenen Filixsäure an. Die Säure war

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 564; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 276; J. pr. Chem. CIII, 221; Chem. Centr. 1867, 408; Zeitschr. Chem. 1867, 459; Ann. ch. phys. [4] XIII, 482; Bull. soc. chim. [2] IX, 391. — (2) Jahresber. f. 1851, 560. — (3) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 567; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 279; J. pr. Chem. CIII, 224; Ann. ch. phys. [4] XIII, 482; Bull. soc. chim. [2] IX, 890.

Filixsäure.

von H. Trommsdorff aus dem Extract der Wurzel von *Aspidium filix mas* erhalten und zwar durch Waschen des in dem Extract beim längeren Stehen gebildeten krystallinischen Bodensatzes mit wenig Aether und Aetherweingeist, Lösen in schwachem Weingeist unter Zusatz von etwas kohls. Kali, Füllen der durch Thierkohle entfärbten Lösung mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren des weissen Niederschlags aus Aether. — Zersetzt man die Filixsäure durch Erhitzen mit 4 Th. Kalihydrat und wenig Wasser bis zum beginnenden Schmelzen und bis die Masse rothbraun wird, so bilden sich als wesentliche Producte nur Buttersäure und Phloroglucin. Dampft man dagegen die Lösung der Filixsäure in der starken Kalilauge nur so weit ab, daß sie breiig wird, so findet man nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure in dem ätherischen Auszug neben Phloroglucin eine andere krystallisirbare schwerlösliche Substanz, welche mit der Formel $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5(C_4H_7O)O_3$ als *Monobutyrylphloroglucin* sich betrachten läßt. Die Filixsäure, deren Analyse annähernd mit der Formel $C_{14}H_{18}O_5$ übereinstimmt, wäre dann *Dibutyrylphloroglucin*, $C_6H_4(C_4H_7O)_2O_3$, und ihre Spaltung durch Kalihydrat entspräche der Gleichung :



Durch Einwirkung von Chlorbutyryl auf Phloroglucin entsteht indessen keine Filixsäure, sondern eine ölartige, erst nach längerem Stehen krystallisirende, nicht in Wasser oder Alkalien aber in Alkohol und Aether lösliche Substanz.

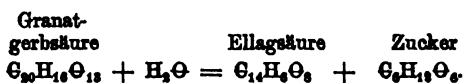
Fällt man, nach O. Rembold (1), die wässerige Abkochung der Granatwurzelnrinde partiell mit Bleizucker, so fällt der erste Niederschlag a schmutzig bräunlichgelb, der

Granatgerbsäure.

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 571; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 285; J. pr. Chem. CIII, 229; Zeitschr. Chem. 1867, 462; Chem. Centr. 1867, 473; Ann. ch. phys. [4] XIII, 488; Bull. soc. chim. [2] IX, 391.

Granatgerbsäure.

zweite b heller und rein gelb aus. Basisch-essigs. Blei erzeugt dann eine weitere Menge der gelben Fällung b und die davon abfiltrirte und entbleite Flüssigkeit enthält ziemlich viel Mannit. — Die durch Zersetzung des Niederschlags a mit Schwefelwasserstoff gewonnene Flüssigkeit A enthält neben einer eigenthümlichen Gerbsäure auch Tannin. Kocht man sie mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich ein lehmgelber Absatz und Aether entzieht alsdann dem Filtrat zwei krystallisirbare Körper, von denen der eine (in Wasser lösliche) Gallussäure, der andere (unlösliche und aus b reiner zu gewinnende) Ellagsäure ist. — Die aus dem Niederschlag b gewonnene Flüssigkeit B liefert bei weiterer partieller Fällung, Zerlegung des reineren Bleisalzes und Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit die *Granatgerbsäure* als amorphe, bräunlichgelbe Masse von adstringirendem Geschmack. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, reducirt Silber und alkalische Kupferlösung, fällt Leim und Brechweinstein und giebt mit Eisenchlorid tintenschwarze Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Zucker, $C_6H_{12}O_6$, und in Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, welche letztere sich theils als fahlgelber Absatz abscheidet, theils der Flüssigkeit durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann. Als den einfachsten mit den Analysen vereinbaren Ausdruck für die Zusammensetzung der Granatgerbsäure giebt Rembold die Formel $C_{30}H_{16}O_{13}$ und die Spaltung durch Schwefelsäure entspräche dann der Gleichung :

Tormentill-
roth und
-gerbstoff.

Die Tormentillwurzel enthält, nach O. Rembold (1), neben wenig Ellagsäure, ziemlich viel Chinovassäure und

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 391; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 5; Zeitschr. Chem. 1868, 571; Chem. Centr. 1868, 381; Bull. soc. chim. [2] X, 291.

einen Gerbstoff, der durch Säuren in Tormentillroth und Zucker gespalten wird. Fällt man die wässrige Abkochung der Wurzel mit Bleizucker aus, zersetzt dann den ausgewaschenen Niederschlag unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff und versetzt nun das etwas eingeeengte Filtrat successiv mit Bleizucker und mit Bleiessig, so erhält man zwei Niederschläge, von denen der erste a blafsrothlich, der letztere b fast weifs ist. Beide liefern, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt, die entsprechenden Flüssigkeiten A und B. — Die rothbraune (an Aether weder Gallussäure noch einen anderen krystallisirten Körper abgebende) Flüssigkeit A setzt beim mehrstündigen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure rothbraunes amorphes Tormentillroth nebst wenig Chinovasäure ab. In der von dem Tormentillroth abfiltrirten Flüssigkeit findet sich Zucker, der nach der Reinigung einen honiggelben Syrup von der Formel $C_6H_{12}O_6$ bildet. — Kocht man den extractartigen Verdampfungsartickstand der Flüssigkeit A einige Stunden mit concentrirter Kalilauge, so entzieht Aether aus der mit Schwefelsäure übersättigten Masse etwas (in Wasser schwer lösliche) Ellagsäure und einen durch Bleizucker fällbaren krystallinischen Körper (vielleicht unreine Protocatechusäure), der sich mit Eisenchlorid blau und dann grün färbt. — Das nach dem obigen Verfahren erhaltene Tormentillroth wird von der Chinovasäure durch Behandlung mit Barytwasser getrennt, die von dem gelösten chinovas. Baryt abfiltrirte braune unlösliche Verbindung noch feucht mit Salzsäure zersetzt, der nochmals ausgewaschene Rückstand in verdünntem Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure zersetzt. Man erhält so das Tormentillroth als rothbraunen amorphen Niederschlag von den Lösungs- und Verbindungsverhältnissen der Phlobaphene. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ratanhia- oder Kastanienroth und ist wahrscheinlich damit identisch, sofern es wie diese bei der Oxydation mit Kalihydrat in Protocatechusäure und Phloroglucin zerfällt. — Die aus

Tormentill-
roth und
-gerbstoff.

dem Bleiniederschlag b erhaltene Flüssigkeit B ist fast farblos und hinterläßt beim vorsichtigen Verdampfen gelbröthlichen amorphen *Tormentillgerbstoff*, dessen Zusammensetzung bei 120° der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ entspricht. Derselbe verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ohne merkliche Zuckerbildung und analog wie der Kastaniengerbstoff, in das annähernd eben so zusammengesetzte Tormentillroth. Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Reaction, die mit kohlen. Natron dunkel violettroth wird. Der beim Kochen der Flüssigkeit A mit Schwefelsäure gebildete Zucker scheint vorzugsweise aus Chinovin entstanden zu sein, welches in Zucker und Chinovasäure spaltbar ist. — Die Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$, erhält man in ziemlich reichlicher Menge durch zweimaliges Auskochen der Tormentillwurzel mit dünner Kalkmilch, Ansäuern des Filtrats, Kochen des ausgewaschenen Niederschlags mit Barytwasser und nochmaliges Fällen der abfiltrirten Lösung mit Salzsäure. Der gewaschene Niederschlag wird heiß in viel Alkohol gelöst, die röthliche Lösung mit Thierkohle entfärbt und ein Theil des Alkohols abdestillirt, wo die reine Chinovasäure als farbloses sandiges Krystallpulver sich abscheidet.

Gerbsäure
der Eichen-
rinde.

Die Eichenrinde enthält, nach A. Grabowski (1), neben Phlobaphen als Hauptbestandtheil eine amorphe, durch essigs. Blei fällbare Gerbsäure, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und in einen rothen, amorph sich ausscheidenden Körper, das *Eichenroth*, zerfällt. Zur Gewinnung der Gerbsäure wird die wässerige Abkochung der Rinde mit essigs. Blei fractionirt gefällt und der später entstehende hellere Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ver-

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 387; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 508; Chem. Centr. 1868, 348; Bull. soc. chim. [2] X, 290; vorl. Anzeige Wien. acad. Anz. 1867, 174.

dampfte Filtrat hinterläßt die Säure als gelbbraune amorphe Masse, welche in wässriger Lösung durch Leim und Brechweinstein gefällt wird; mit Eisenchlorid färbt sie sich schwarz und diese Färbung wird durch kohlen. Natron roth. Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich Eichenroth ab und das Filtrat enthält nichtkrystallisbaren Zucker, der bei 60° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$ hat. Die vom Eichenroth abfiltrirte Flüssigkeit giebt an Aether nur Spuren einer braunen amorphen Substanz ab, zum Beweis, daß die Eichengerbsäure keine Gallussäure (bezw. Tannin) enthält. — Das von dem Eichenphlobaphen nur wenig verschiedene Eichenroth zeigt die allgemeinen Eigenschaften der braunen amorphen Körper, die man auch aus anderen Gerbsäuren erhält. Es löst sich in Ammoniak wie in Weingeist und wird aus ersterem durch Salzsäure, aus letzterem durch Wasser wieder gefällt. — Das *Eichenphlobaphen* erhält man durch Behandlung der mit Wasser erschöpften Rinde mit Ammoniak und Zersetzen der braunen Lösung mit Salzsäure. Die mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum braune flockige Niederschläge, aus deren Analyse Grabowski annähernd die nachstehenden Formeln berechnet:

Eichenphlobaphen	Kalkverbindung	Barytverbindung
$C_{26}H_{24}O_{14}$	$C_{26}H_{22}Ca_2O_{14}$	$C_{26}H_{22}Ba_2O_{14}$

Bei der Oxydation mit schmelzendem Kali entstehen aus dem Eichenphlobaphen als Endproducte Phloroglucin und Protocatechusäure.

V. v. Lang (1) hat die folgenden Salze organischer Basen krystallographisch untersucht. *Salpeters. Triäthyl-*

Gerbsäure
der Eichen-
rinde.

Orga-
nische
Basen.
Krystallform
von Salzen
organ. Basen.

(1) In der S. 3 angeführten Abhandlung.

Krystallform
von Salzen
organ. Basen.

amin, $(C_6H_5)_3N, NH\Theta_3$, krystallisirt in rhombischen Formen, isomorph mit salpeters. Kali. Axenverhältniß der Grundform $a : b : c$ (Hauptaxe) = 0,7005 : 1 : 0,5708. Beobachtete Combination $\infty P_{\infty} . \bar{P}_{\infty} . \infty P . \infty \bar{P} 2 . P$. Neigung von $\bar{P}_{\infty} : \infty P_{\infty} = 120^{\circ}34'$; $\infty \bar{P} 2 : \infty P_{\infty} = 144^{\circ}29'$. *Salpeters. Tetramylammonium*, $(C_6H_{11})_4N, N\Theta_3$. Plattenförmige rhombische Combinationen der Formen $\infty P_{\infty} . \infty P . \bar{P}_{\infty}$. Neigung von $\infty P : \infty P = 123^{\circ}51'$; $\bar{P}_{\infty} : \bar{P}_{\infty}$ an der Hauptaxe = $95^{\circ}50'$. Axenverhältniß $a : b : c = 0,5310 : 1 : 0,4795$. *Salpeters. Toluidin*, $C_7H_9N, NH\Theta_3$. Krystallform monoklinometrisch, mit dem Axenverhältniß der Grundform a (Klinodiagonale) : $b : c$ (Hauptaxe) = 1,0147 : 1 : 0,6216 und dem schiefen Axenwinkel = $81^{\circ}13'$. Beobachtete Combination : $\infty P_{\infty} . 0P . P_{\infty} . \infty P . \infty \bar{P} 2$. Neigung von $\infty P_{\infty} : 0P = 98^{\circ}47'$; $P_{\infty} : 0P = 151^{\circ}02'$; $\infty P : \infty P_{\infty} = 134^{\circ}55'$. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach ∞P . *Salzs. Toluidin*, C_7H_9N, HCl . Krystallform monoklinometrisch. Axenverhältniß der Grundform $a : b : c = 0,9433 : 1 : 0,5323$; schiefer Axenwinkel $76^{\circ}50'$. Beobachtet wurde die Combination der Flächen $\infty P_{\infty} . \infty P . P_{\infty} . 2P 2 . 2P \frac{2}{3}$, von welchen die drei letzten nur meroëdrisch entwickelt sind. Neigung von $\infty P : \infty P_{\infty} = 136^{\circ}26'$; $P_{\infty} : \infty P = 117^{\circ}34'$ und $79^{\circ}21'$. Das Salz scheint mit salzs. Chloranilin und Bromanilin (1) isomorph zu sein. *Lutidinplatinchlorid*, $C_7H_9N, HCl + PtCl_2$. Rhomboëder mit der basischen Endfläche ($R : R$ in den Endkanten = $90^{\circ}54'$; $R : 0P = 125^{\circ}53'$), häufig zu Juxtapositionszwillingen verwachsen. Das Salz ist isomorph mit Aethylamin-Platinchlorid. *Bromwasserstoffs. Anilin*, C_6H_7N, HBr , krystallisirt im rhombischen Systeme, mit dem Axenverhältniß $a : b : c$ (Hauptaxe) = 0,9657 : 1 : 0,7867. Beobachtete Combina-

(1) Vgl. über chlorwasserstoffs. Bromanilin Ann. Ch. Pharm. LIII, 45.

tion : $\infty \bar{P} \infty . 0P . \bar{P} \infty . \bar{P}^{2/7}$ (die Flächen $\bar{P}^{2/7}$ sind abgerundet). Neigung von $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = $101^{\circ}56'$; $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 129^{\circ}10'$. *Tetramylammoniumjodid*, $(C_5H_{11})_4NJ$. Krystallform monoklinometrisch mit dem Axenverhältniß a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = $0,8435 : 1 : 1,4412$, und dem schiefen Axenwinkel = $82^{\circ}25'$. Beobachtet wurde die Combination $\infty P \infty . 0P . P \infty . \infty P . \bar{P} \infty . \frac{1}{2}P$ und nebst anderen die Neigungen $P \infty : 0P = 116^{\circ}$; $\infty P : \infty P = 97^{\circ}56'$; $\infty P : 0P = 97^{\circ}12'$. *Jodwasserstoffsäures Aethylanilin*, $C_6H_5(C_2H_5)HN$, HJ. Krystallform rhombisch mit dem Axenverhältniß $a : b : c$ (Hauptaxe) = $0,8253 : 1 : 0,7776$. Beobachtete Combination : $\infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . \infty P$; Neigung von $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 129^{\circ}45'$; $\infty P : \bar{P} \infty = 111^{\circ}54'$. Die Krystalle sind in der Richtung der Brachydiagonale verlängert. *Saures oxals. Toluidin*, C_7H_7N , $C_2H_5O_4$. Krystallform monoklinometrisch mit dem Axenverhältniß a (Klinodiagonale) : $b : c$ (Hauptaxe) = $1,2134 : 1 : 1,3984$ und dem schiefen Axenwinkel = $84^{\circ}39'$. Beobachtete Combination : $0P . \infty P . P \infty$. Neigung von $P \infty : 0P = 133^{\circ}59'$; $\infty P : \infty P = 100^{\circ}46'$; $\infty P : 0P = 94^{\circ}6'$. Durch vorwiegende Entwicklung von $0P$ sind die Krystalle tafelförmig.

Krystallform
von Salzen
organ. Basen.

E. Ludwig (1) hat nachgewiesen, daß der Wein eine kleine Menge von Trimethylamin enthält, wie es scheint als constanten Bestandtheil, sofern die Base in mehreren österreichischen Weinen wie auch in Ungarwein nachgewiesen wurde. Der Wein liefert, nach dem Abdestilliren des Alkohols, durch Erhitzen mit ausgekochter Natronlauge ein alkalisches Destillat, welches nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure und Eintrocknen an absoluten Alkohol, unter Rücklassung von viel schwefels. Ammoniak, ein lös-

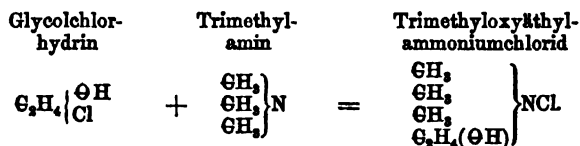
Trimethyl-
amin.

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 287; Zeitschr. Chem. 1868, 96; J. pr. Chem. CIII, 46; Chem. Centr. 1867, 911; Bull. soc. chim. [2] X, 32.

liches Salz abgiebt, aus welchem durch nochmalige Destillation mit Natronlauge, Neutralisiren mit Salzsäure und Vermischen mit Platinchlorid das in orangefarbenen Octaedern anschliessende *Trimethylamin-Platinchlorid*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$, HCl , PtCl_2 , gewonnen wird.

Neurin,
Cholin und
Sinksalin.

Durch die Untersuchungen von Baeyer (1) wurde nachgewiesen, daß das Neurin mit der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}\Theta)]\text{NH}\Theta$ als Trimethyloxyäthylammoniumoxydhydrat zu betrachten ist. Hiervon ausgehend hat nun A. Wurtz (2) die Synthese des Neurins mit Erfolg bewirkt. Dieselbe beruht auf dem von Wurtz (3) angegebenen Verfahren der Darstellung von Oxyäthylenbasen durch Behandlung von Glycolchlorhydrin mit Ammoniak. Salzs. Neurin (Trimethyloxyäthylammoniumchlorid) entsteht durch directe Addition von Glycolchlorhydrin und Trimethylamin :



Beim 24stündigen Erhitzen von Trimethylamin (5 Grm.) mit Glycolchlorhydrin (10 Grm.) auf 100° erfüllt sich die Röhre mit sehr zerfließlichen prismatischen Krystallen von Trimethyloxyäthylammoniumchlorid. Dieses löst sich reichlich in siedendem absolutem Alkohol und scheidet sich, wenn die Lösung sehr concentrirt ist, beim Erkalten theilweise wieder aus. Durch Aether wird diese Lösung gefällt, ist aber nur eine Spur Wasser vorhanden, so bildet das Ausgeschiedene eine dicke Flüssigkeit. Das auch von Baeyer analysirte Golddoppelsalz $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_4\Theta\text{H})\text{NCl}$,

(1) Jahresber. f. 1866, 416. — (2) Compt. rend. LXV, 1015; N. Arch. ph. nat. XXXI, 159; Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 116; Zeitschr. Chem. 1868, 169; Chem. Centr. 1868, 189; Sill. Am. J. [2] XLV, 261. — (3) Jahresber. f. 1861, 507.

Neurin,
Cholin und
Sinalbin.

AuCl_3 , ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop dieselbe Form (rhombische Blätter) zeigt, wie das mittelst Neurin aus Gehirn dargestellte Salz. Die mit Platinchlorid versetzte Lösung des Trimethoxyäthylammoniumchlorids scheidet erst bei Syrupconsistenz Krystalle aus; mit Alkohol entsteht ein Niederschlag, dessen Platingehalt der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NCl}$, PtCl_2 entspricht. Das aus der Chlorverbindung durch feuchtes Silberoxyd abgeschiedene Trimethoxyäthylammoniumoxydhydrat ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche beim Erhitzen unter Verbreitung eines starken ammoniakalischen Geruchs sich zersetzt.

W. Dybrowsky (1) kommt durch eine vergleichende Analyse der Platinsalze des Neurins und Cholins zu dem Resultat, daß beide Basen identisch sind. — Zur Gewinnung des Cholins fällt Dybrowsky die alkoholische Lösung der eingedickten Galle mit Aether und kocht den hierbei gelöst bleibenden Theil (nach der Verjagung des Aethers und Alkohols) 12 bis 24 Stunden lang mit Barytwasser. Nach der Entfernung des Barytüberschusses durch Kohlensäure wird das stark eingeeengte Filtrat mit absolutem Alkohol vermischt und die vom Niederschlag getrennte alkoholische Lösung mit Salzsäure neutralisirt. Es scheidet sich hierbei, namentlich auf Zusatz von Aether, Taurin ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt jetzt mit Platinchlorid einen gelben amorphen Niederschlag von Cholinplatinchlorid, das (neben schwerer löslichen octaëdrischen Krystallen) aus Wasser in orangeröthen sechsseitigen Tafeln anschießt. — Zur Darstellung des Neurins wurde frisches Ochsenhirn durch ein feines Sieb gerieben, der Brei nach dem Zusatz mit Aether ausgezogen, der Rückstand der ätherischen Lösung mit Barytwasser gekocht und dann

(1) J. pr. Chem. C, 153; Zeitschr. Chem. 1867, 384; Chem. Centr. 1867, 228; Bull. soc. chim. [2] VIII, 59; Sill. Am. J. [2] XLV, 259.

Neurin,
Cholin und
Sinkalin.

genau wie bei der Abscheidung des Cholins verfahren. Die Krystalle des Neurinplatinsalzes hatten dieselbe Form (1) und die Zusammensetzung des Cholinplatinchlorids $C_5H_{13}N\Theta, HCl, PtCl_2$ (2).

In Folge der vorstehenden Angaben Dybkowsky's stellten A. Claus und C. Keesé (3) einige Versuche an, um auch die Beziehungen zwischen dem Neurin und Sinkalin (4) zu ermitteln. Zur Darstellung des Neurins ist es nach Claus und Keesé vortheilhafter, das Gehirn mit einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Aether auszuziehen, die klar abgegossene Lösung unmittelbar mit gesättigtem Barytwasser zu versetzen und dann den Aether und Alkohol im Wasserbad abzuziehen. Die den Barytüberschuß enthaltende wässerige Lösung wird nun mit Kohlensäure gefällt, und das zum Syrup verdampfte Filtrat mit absolutem Alkohol erschöpft. Der mit Salzsäure neutralisirte Auszug giebt mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid einen gelben käsigen Niederschlag, aus dem durch fractionirte Lösung in Wasser reines Neurinplatinchlorid erhalten wird, welches in Nadeln oder säulenförmigen Krystallen, aus der etwas überschüssiges Platinchlorid enthaltenden Lösung aber in rhombischen Tafeln anschießt, die in ihren Winkeln mit denen des Sinkalin-Platinchlorids übereinstimmen. Auch die Gold Doppelsalze beider Basen krystallisiren in denselben Formen, so daß es wahrschein-

(1) Nach Naumann's Bestimmung bildet das Cholinplatinchlorid rhombische Combinationen $\infty P\infty . \infty \tilde{P}\infty . P$, mit der Neigung von $P : P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 121^\circ$, $P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 128^\circ$; nur diese Pyramidenflächen sind spiegelnd. Die Neurinplatinchloridkrystalle zeigen unter einer ähnlichen mangelhaft ausgebildeten Pyramide noch ein scharfes Brachydoma ($12\tilde{P}\infty$ oder $13\tilde{P}\infty$). — (2) Jahresber. f. 1861, 798. — (3) J. pr. Chem. CII, 24; Zeitschr. Chem. 1868, 46; Chem. Centr. 1867, 1051; Bull. soc. chim. [2] IX, 242; Sill. Am. J. [2] XLV, 261. — (4) Jahresber. f. 1852, 666.

lich erscheint, daß auch das Sinkalin mit dem Neurin identisch ist.

Vermischt man, nach A. Buligin sky (1), alkoholische Lösungen von Sarkosin und säurefreiem Chlorzink, so bildet sich ein krystallinischer oder auch syrupartiger und dann nach und nach krystallinisch erstarrender Niederschlag von *Sarkosin-Chlorzink*, $C_5H_7NO_2$, $ZnCl$. Die Verbindung erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 2660 Th. absoluten Alkohols zur Lösung; sie löst sich dagegen sehr leicht in Wasser und krystallisirt daraus bei freiwilliger Verdunstung in kugeligen, strahlig-krystallinischen Massen, deren einzelne Krystalle unter dem Mikroscope als quadratische Prismen mit stumpfem Endkantenwinkel erscheinen.

Sarkosin.

G. Beyer (2) hat einige Derivate des Tyrosins beschrieben. Er empfiehlt zur Gewinnung des Tyrosins in größerem Maßstabe 6 Kilogramm Hornspäne mit 12 Kilogramm Schwefelsäure und 60 Kilogramm Wasser in einem kupfernen Kessel 16 Stunden lang zu kochen, dann mit Kalkhydrat zu neutralisiren, den abgeschiedenen Gyps noch zweimal mit Wasser auszukochen, sämtliche Filtrate zur Hälfte einzudampfen und, nach der Zersetzung des in Lösung gebliebenen Tyrosinkalks mittelst Schwefelsäure, die abfiltrirte saure Lösung mit Bleiweiß anzurühren. Das Tyrosin geht hierbei als Tyrosinblei in Lösung, welches nunmehr durch Schwefelwasserstoff vollständig zerlegt wird. Das entstehende Schwefelblei ist zugleich das wirksamste Entfärbungsmittel, und es ist zweckmäßig, die Flüssigkeit vor dem Auskrystallisiren noch mit einer beträchtlichen Menge frisch bereiteten Schwefelblei's längere Zeit zu kochen. Das in der syrupähnlichen Masse sehr lösliche Tyrosin krystallisirt nach der Entfärbung leicht heraus und ist nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein. Aus der concentrirten Mutter-

Tyrosin.

(1) Medicinisch-chem. Unters. II, 255; Zeitschr. Chem. 1866, 287.

— (2) Arch. Pharm. [2] CXXX, 44; Zeitschr. Chem. 1867, 486; Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 520; Bull. soc. chim. [2] VIII, 368.

Tyrosin. lauge schiefst bei mehrmonatlichem Stehen viel Leucin an, welches nach dem Abpressen und Auskochen mit Alkohol noch etwas Tyrosin als unlösliches Pulver hinterläßt. — *Amidotyrosin*, $C_9H_{12}N_2O_3$, entsteht bei der Behandlung von Nitrotyrosin mit granulirtem Zinn und verdünnter Salzsäure. Die noch warm vom ungelösten Zinn abgegossene und mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Lösung liefert beim raschen Verdampfen unter zeitweiligem Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser fast farbloses salzs. Amidotyrosin, das in concentrirter warmer wässeriger Lösung genau mit Natronlauge neutralisirt wird. Die von ausgeschiedenem Harz abfiltrirte Lösung liefert beim Verdampfen im Wasserbade bis zu einem dünnen Brei und Erkaltenlassen unter der Luftpumpe das Amidotyrosin als ein krystallinisches, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliches Pulver, welches nach dem Trocknen luftbeständig ist, im feuchten Zustande aber sich bräunt. In höherer Temperatur destillirt es unter Zersetzung als ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet gut krystallisirende, hygroskopische und im feuchten Zustand sich leicht bräunende Salze. *Salzs. Amidotyrosin*, $C_9H_{12}N_2O_3, 2HCl + H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln, bildet zuweilen ein weißes hygroskopisches Pulver, bleibt bei 100° unverändert und verliert erst bei 120° das Krystallwasser. Die wässerige Lösung wird rasch braunviolett. Es ist in Aether unlöslich, aber in Alkohol leichter löslich als die freie Base. Beim Kochen der Lösung mit Silberoxyd oder Platinchlorid bildet sich, unter Reduction der Metalle, ein in ammoniakhaltigem Wasser lösliches Harz. *Saures schwefels. Amidotyrosin*, $C_9H_{12}N_2O_3, 2SH_2O_4$, scheidet sich beim Erwärmen des salzs. Salzes mit mäßig verdünnter Schwefelsäure in leicht löslichen Warzen ab. *Neutrales schwefels. Amidotyrosin*, $C_9H_{12}N_2O_3, SH_2O_4$, scheidet sich beim Vermischen des sauren Salzes mit 1 Aeq. Amidotyrosin in concentrirter Lösung in gut ausgebildeten

Krystallen aus. *Schwefels. amidotyrosin-schwefels. Zink*, $2(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3, \text{SH}_2\text{O}_4) + \text{SZnO}_4$, krystallisirt leicht aus der Lösung beider Salze.

H. Kolbe (1) hat Seine Ansichten über die Constitution der Harnstoffe dargelegt. Den gewöhnlichen Harnstoff betrachtet Er als Carbaminsäureamid $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2\text{GO} \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix}$, und hält ihn für verschieden von dem wirklichen Carbamid $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{GO} \\ \text{H}_4 \end{Bmatrix}$, welches nach Ihm wahrscheinlich ein indifferenten Körper ist. A. Claus (2) entwickelt für die Constitution beider Verbindungen den folgenden Ausdruck :



H. Huppert und J. Dogiel (3) theilen vorläufig mit, daß sich das (schon von Erlenmeyer (4) als Allophansäureamid betrachtete) Biuret aus Allophansäureäther darstellen läßt. Aus Harnstoff gewinnt man das Biuret am leichtesten, wenn man auf denselben bei 150° Chlor nur so lange einwirken läßt, bis die Masse teigig geworden ist. Das nun größtentheils aus Biuret bestehende Product befreit man von etwas gleichzeitig gebildeter Cyansäure durch Fällen mit Bleiessig.

Den dem Pseudoamylenharnstoff von Wurtz entsprechenden *Pseudohexylenharnstoff*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = \text{GO}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{H})\text{H}_3\text{N}_2$, erhält man nach J. J. Chydenius (5) durch Erwärmen einer Mischung von cyans. Silber mit jodwasserstoffs. Hexylen (aus Mannit) auf 50 bis 60° und Schütteln der dann übergehenden, unangenehm riechenden Flüssigkeit

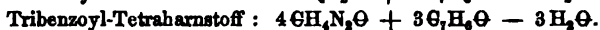
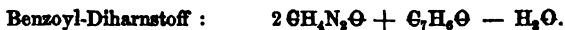
(1) Zeitschr. Chem. 1867, 50. Vgl. auch Bemerkungen von Weltzien Zeitschr. Chem. 1867, 153 und Gegenbemerkungen von Kolbe, ebendasselbst 249. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 155. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 691; Bull. soc. chim. [2] X, 32. — (4) Lehrb. der org. Chem. 199. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 481; Compt. rend. LXIV, 975; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 255; Zeitschr. Chem. 1867, 382; J. pr. Chem. CIII, 63; Chem. Centr. 1867, 990.

mit wässrigem Ammoniak. Der als feste Masse sich hierbei ausscheidende Harnstoff bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser feine weisse Nadeln, die sich leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen, bei 127° schmelzen und bei etwa 220° unter theilweiser Zersetzung sieden. Mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge zersetzt er sich erst oberhalb 230 bis 250° unter Bildung von Ammoniak und einer öligen Flüssigkeit, die wahrscheinlich aus Isohexylamin besteht.

Condensirte
Harnstoffe.

Als condensirte Harnstoffe bezeichnet H. Schiff (1) eine Reihe von Verbindungen, welche nach der allgemeinen Formel $x \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\Theta + y \text{C}_n\text{H}_m\Theta - y \text{H}_2\Theta$ durch Vereinigung mehrerer Moleküle Harnstoff mit Aldehydesten entstehen (2). Die einfacheren Formen erhält man durch Einwirkung der Aldehyde auf den Harnstoff oder auf die alkoholische Lösung desselben; die höher condensirten durch Behandlung der einfacheren Formen mit den Aldehyden. Eine Lösung von Harnstoff in absolutem Alkohol giebt mit Oenanthol farblose Nadeln von *Oenanthyl-Diharnstoff*, $(\text{C}\Theta)_2(\text{N}_4\text{H}_8)\text{C}_7\text{H}_{14}$, der sich in Alkohol, nicht in Aether oder Wasser löst und bei 166° schmilzt; durch unmittelbare Einwirkung von Oenanthol auf Harnstoff entsteht *Diönanthyl-Triharnstoff*, $(\text{C}\Theta)_3(\text{N}_6\text{H}_8)(\text{C}_7\text{H}_{14})_3$, als pulverige, bei 162° schmelzende Substanz. Durch Erwärmen dieser Verbindungen mit etwas Oenanthol im Wasserbad entstehen *Triönanthyl-Tetraharnstoff*, $(\text{C}\Theta)_4(\text{N}_8\text{H}_{10})(\text{C}_7\text{H}_{14})_3$ und *Pentaönanthyl-Hexaharnstoff*, $(\text{C}\Theta)_5(\text{N}_{12}\text{H}_{14})(\text{C}_7\text{H}_{14})_5$, als hornartige Massen, welche (nach dem Waschen mit Aether) in Wasser oder Alkohol die Form von coagulirtem Eiweiss annehmen. — Durch Einwirkung von Benzoylwasserstoff auf Harnstoff entstehen so als undeutlich krystallinische Pulver :

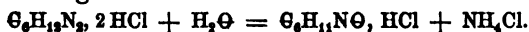
(1) Compt. rend. LXV, 801; Bull. soc. chim. [2] IX, 328; Zeitschr. Chem. 1868, 186; Chem. Centr. 1868, 186. — (2) Jahresber. f. 1861, 509.



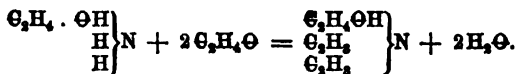
Alle diese Verbindungen zerfallen durch siedendes Wasser in Aldehyd und Harnstoff, durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Zersetzungsproducte des Harnstoffs und in Ammoniak-Derivate der Aldehyde. Den von Berthelot und Péan de Saint-Gilles (1) durch Einwirkung von Cyan auf Aldehyd erhaltenen Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ betrachtet Schiff mit der Formel $(\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{N}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)$ als *Aethyliden-Dioxamid*.

Aldehyd-
basen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Schiff (2) bildet sich beim längeren Stehen einer Mischung von Aldehyd mit überschüssigem weingeistigem Ammoniak eine gelbbraune Flüssigkeit, welche bei der Destillation neben Ammoniak eine flüchtige, nach zersetztem Coniin riechende, organische Base, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ oder $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, liefert. Der gereinigte harzartige Rückstand ist ein gelbes Pulver, welches sich in Wasser löst, lösliche Salze sowie ein krystallinisches Platinsalz bildet und der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}_3$ entspricht. In warmem Wasser und namentlich bei Gegenwart von Säuren zersetzt sich dieser Körper leicht nach der Gleichung :



Die Base $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ist zimmetfarbig, amorph und löslich in Wasser; sie ist ein tertiäres Monamin, welches auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak bei 50 bis 60° entsteht :

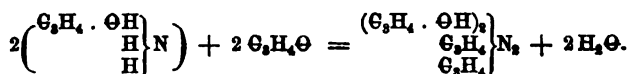


Durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Aldehyd bei 100° bilden sich noch zwei ähnliche Basen,

(1) Jahresber. f. 1868, 326. — (2) Compt. rend. LXV, 320; Bull. soc. chim. [2] VIII, 443; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 329; Zeitschr. Chem. 1867, 655; Chem. Centr. 1868, 184.

Aldehyd-
basen.

$C_{10}H_{15}N\Theta$ und $C_8H_{13}N\Theta$, von welchen die letztere schon von Heintz und Wislicenus beobachtet wurde. — Acrolein liefert unter diesen Umständen ein den Aldehydbasen sehr ähnliches Diamin :



Durch Behandlung von Acrolein oder Oenanthol mit gesättigtem wässrigem farblosem Schwefelammonium entstehen *Acrothialdin*, $C_8H_{13}NS_2$ und *Oenanthothialdin*, $C_{11}H_{15}NS_2$. Das Acrothialdin ist weiß, krystallinisch, weniger flüchtig als Acetothialdin und der basische Character tritt weniger hervor. Das Oenanthothialdin ist dagegen flüssig (0,986 bei 24^0), nicht ohne Zersetzung destillirbar und bildet mit Schwefel- und Salzsäure krystallisirbare Salze.

Nach einer vorläufigen Notiz von O. Olshausen (1) bildet sich bei der Darstellung des Cyanätholins aus Chlorycyan und Natriumalkoholat eine krystallinische, in Aether, Alkohol und heißem Wasser leicht lösliche, nicht unzersetzt flüchtige Base von noch nicht sicher ermittelter Zusammensetzung.

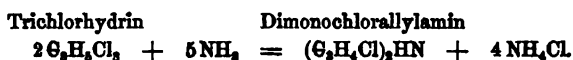
Hexamethy-
lenamin.

Hexamethylenamin (aus dem Product der Einwirkung von Chlor auf Methyläther dargestellt) krystallisirt nach der Bestimmung v. Rosen's, welche Butlerow (2) mittheilt, in glasglänzenden, etwa 0,5 Centim. langen Rhombendodecaëdern, welche die am Granat vorkommenden Verzerungen zeigen. — Destillirt man eine wässrige Lösung von Hexamethylenamin mit einer Säure, so geht eine Lösung von Dioxymethylen über, aus der sich das letztere wegen seiner Flüchtigkeit nicht im festen Zustande gewinnen läßt. — Mit salpeters. Silber giebt das Hexamethylenamin einen weißen, beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung sich zersetzenden Niederschlag.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 726; Bull. soc. chim. [2] IX, 317. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 37; Zeitschr. Chem. 1867, 368; Chem. Centr. 1868, 608; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268.

C. Engler (1) untersuchte die Einwirkung des Ammoniaks auf Trichlorhydrin. Er empfiehlt zur Darstellung des Trichlorhydrins nach dem Verfahren von Carius, das Glycerin durch Behandlung mit Halb-Chlorschwefel in Dichlorhydrin und dieses mittelst Fünffach-Chlorphosphor in Trichlorhydrin überzuführen. — *Dimonochlorallylamin*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N} = (\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2\text{HN}$, bildet sich bei 3- bis 4-tägigem Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von 1 Vol. Trichlorhydrin in 7 bis 8 Vol. Alkohol auf 130 bis 140° :



Der von dem Salmiak abgegossene flüssige Röhreninhalt wird, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und das in Lösung gehende salzs. Salz mit mäßig concentrirter Kalilauge zersetzt. Die abgeschiedene Base ist eine schwere, öartige Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung zwischen 185 und 195° destillirt. Sie ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, riecht ähnlich wie andere flüchtige Basen, mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und löst sich nur wenig in Wasser; Kupfer- und Silbersalze werden indessen durch diese verdünnte Lösung gefällt. Das salzsaure Salz, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2\text{H}_2\text{NCl}$, ist — wie auch die anderen Salze — zerfließlich und krystallisirt aus Alkohol oder einer Mischung von Aether und Alkohol in nadelförmigen Krystallen; das leicht zersetzbare krystallinische Platinsalz, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2\text{H}_2\text{NCl}$, PtCl_2 , löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Aether. *Dimonochlorallylälthylamin*, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}$, bildet sich beim Erhitzen von Dimonochlorallylamin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100°, und hat, aus der kry-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 77; Zeitschr. Chem. 1867, 22; J. pr. Chem. CII, 190; Ann. ch. phys. [4] XII, 482; Bull. soc. chim. [3] IX, 184.

stallinischen Jodverbindung durch Kali abgeschieden, mit der vorhergehenden Base große Ähnlichkeit. Es siedet unter geringer Zersetzung etwas über 200°. Das salzs. Salz, $(C_3H_4Cl)_3(C_3H_7)HNCl$, ist in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das salzs. Dimonochlorallylamin; es krystallisirt ebenfalls in Nadeln und giebt in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag.

Amylamin.

Durch Zersetzung eines Gemenges von cyans. und cyanurs. Amyl mit ätzendem Kali entstehen nach D. Silva (1) zwei stark alkalisch reagirende Schichten, eine untere wässrige und eine obere öartige. Vermischt man das Gemenge mit überschüssiger Salzsäure, so wird die öartige Schicht intensiv roth und giebt bei der Rectification Amylalkohol. Die aus der salzs. Lösung durch Kali abgeschiedenen und über Aetzbaryt destillirten Basen bestehen aus Amylamin (Siedep. 95°), Diamylamin (Siedep. 178 bis 180°) und wenig Triamylamin (Siedep. gegen 205°). Das Diamylamin bildet eine farblose, öartige, stark alkalische Flüssigkeit, die sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löst.

Anilin- und Toluidin- Derivate. Dimethyl- und Trimethyl- anilin.

Nach Ch. Lauth (2) entsteht bei der Darstellung des Methylanilins auch *Dimethylanilin* neben anderen, erst bei sehr hoher Temperatur übergelenden Producten. Das Dimethylanilin ist flüssig und siedet bei etwa 202°; das salzs. Salz krystallisirt nicht und auch das Platin- oder Golddoppelsalz lassen sich nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten. Mit Jodmethyl bildet sich unter heftiger Einwirkung Trimethylphenylammoniumjodür, $(C_6H_5)_3(C_6H_5)NJ$, welches aus der wässrigen Lösung durch überschüssiges Aetznatron gefällt wird und aus Alkohol krystallisirt. Die daraus durch Silberoxyd abgeschiedene

(1) Compt. rend. LXIV, 1299; Bull. soc. chim. [2] VIII, 363; Zeitschr. Chem. 1867, 467; J. pr. Chem. CIII, 255; Chem. Centr. 1868, 655. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 448.

Base schmeckt stark und unangenehm bitter, löst sich sehr leicht in Wasser und erstarrt im leeren Raum zu einer zerfließlichen, stark alkalischen Masse. In der Hitze zerfällt sie in Wasser, Dimethylanilin und verschiedene gasförmige Producte. Die Salze sind, wie auch die Platinverbindung, krystallisirbar; das pikrins. Salz ist nur wenig in Wasser löslich; das chroms. Salz, $2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]\text{Cr}_2\text{O}_7$, krystallisirt in prachtvollen Prismen, die sich in etwa 200 Th. kaltem, leichter in heißem Wasser lösen.

P. Alexeyeff (1) überzeugte sich durch weitere Azobenzid. Versuche (2), daß sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol auch Azoxybenzid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, bildet, welches Werigo (3) nicht beobachtete. Bei überschüssigem Natriumamalgam entsteht Azobenzid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$, welches bei weiterer Einwirkung in Hydroazobenzid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2$ (und nicht in Benzidin) übergeht. Dagegen verwandelt sich das Azoxybenzid durch Natriumamalgam nicht (wie Alexeyeff früher angab) in Azobenzid, sondern in Hydroazobenzol, aus welchem durch Untersalpetersäure Azobenzid gewonnen werden kann. Das beste Lösungsmittel für letzteres ist der bis 150° übergehende Theil des amerikanischen Petroleums. Durch eine siedende Lösung von übermangans. Kali wird das Azobenzid nicht verändert; mit Fünffach-Chlorphosphor zersetzt es sich dagegen bei 200° in eine blaue, amorphe, in Essigsäure lösliche Masse.

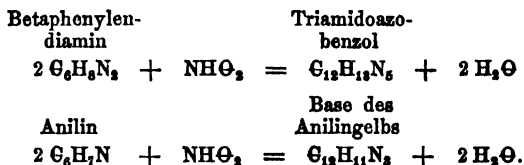
Nach H. Caro und P. Griefs (4) enthält die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Betaphenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, entstehende, als *Phenylbraun* bezeichnete Substanz drei verschiedene Basen, von welchen die eine, das *Triamidoazobenzol* (Triamidodiphenylimid), $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{NH}_2)_3\text{N}_2$, die Hauptmasse ausmacht. — Versetzt

Triamido-
azobenzol.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 38. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 525.
(3) Jahresber. f. 1865, 520. — (4) Zeitschr. Chem. 1867, 278.

Triamido-
azobenzol.

man eine kalte verdünnte und völlig neutrale Lösung von salzs. Betaphenylendiamin nach und nach mit einer gleichfalls neutralen Lösung eines salpetrigs. Salzes, so scheidet sich sofort eine krystallinische dunkelrothe Masse aus. Wird diese hinreichend mit Wasser gewaschen und dann mit concentrirter Salzsäure behandelt, so scheidet sich bald eine theerartige Salzsäureverbindung ab, welche durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Lösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak den Farbstoff als braune krystallinische Masse liefert. Derselbe wird in wässriger Lösung von der thierischen Faser ohne Anwendung von Beizmitteln aufgenommen und ertheilt derselben eine gelbe oder rothgelbe Farbe, die aber durch längere Einwirkung der Luft oder sofort durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure in ein reiches Rothbraun übergeht. Zur Abscheidung des Triamidoazobenzols wird dieses rohe Phenylbraun wiederholt mit Wasser ausgekocht, wo zwei amorphe, nur in geringer Menge vorhandene Basen fast vollständig ungelöst bleiben, während aus der erkaltenden Lösung das durch Umkrystallisiren aus Wasser und verdünntem Alkohol zu reinigende Triamidoazobenzol anschießt. Es krystallisirt in warzen- oder lanzenförmigen Blättchen von gelbbrauner Farbe, löst sich nur schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 137° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{13}N_5$, und die Bildung entspricht, analog wie die der Base des Anilingelbs [des Amidoazobenzols oder Amidodiphenylimids (1)], der Gleichung :

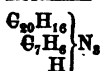
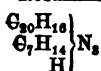
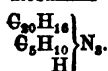


(1) Jahresber. f. 1865, 417.

Das Triamidoazobenzol ist eine zweisäurige Base. Das salzs. Salz, $C_{12}H_7(NH_2)_3N_3 \cdot 2HCl$, scheidet sich in rothbraunen Warzen ab, wenn die etwas verdampfte Lösung der Base in verdünnter Säure mit concentrirter Salzsäure vermischt wird. Das Platinsalz, $C_{12}H_7(NH_2)_3N_3 \cdot 2HCl \cdot 2PtCl_2$, ist ein braungelber, kaum krystallinischer Niederschlag. Mit Silbersalzen giebt die alkoholische Lösung des Triamidoazobenzols einen gelben Niederschlag.

Schüttelt man, nach H. Schiff (1), die gelbe Lösung von schweflgs. Rosanilin (oder von einem anderen Rosanilinsalz) in wässeriger schwefeliger Säure mit einigen Tropfen eines Aldehyds (Bittermandelöl, Oenanthol oder Valeraldehyd) in der Art, daß das Rosanilinsalz stets im Ueberschuß bleibt, so färbt sich die Lösung unter Entwicklung von schwefeliger Säure Anfangs roth und dann violett, indem sich allmählig krystallinische kupferrothe Schuppen ausscheiden, welche aus den einsäurigen Salzen folgender Basen bestehen (2) :

Rosanilin.

Benzyliden-
RosanilinOenanthyliden-
RosanilinValerylen-
Rosanilin

Salze mit 3 Aeq. Säure bilden diese Basen nicht; das kupferrothe arsens. Oenanthylidenrosanilin hat die Formel $C_{27}H_{31}N_3 \cdot AsH_3O_3$; das gelbe Platinsalz ist $C_{27}H_{31}N_3 \cdot 2HCl \cdot 2PtCl_2$. Das typische Wasserstoffatom kann durch Aethyl ersetzt werden, indem man Jodäthyl (oder Jod und Phosphor) auf die alkoholische Lösung der Basen einwirken läßt. Die Salze der äthylirten Basen sind unlöslich in Aether, Wasser und verdünnten Säuren, aber leicht und mit violettblauer Farbe löslich in Alkohol.

Ch. Lauth und A. Oppenheim (3) haben einige

(1) Compt. rend. LXIV, 182; Bull. soc. chim. [2] VII, 518; Zeitschr. Chem. 1867, 175. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1865, 420. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 6; Zeitschr. Chem. 1867, 732; Chem. Centr. 1867, 735.

Rosanilin.

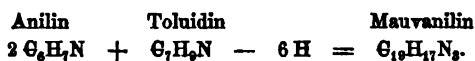
Versuche über das Verhalten der Chlorwasserstoff-Verbindungen des Terpentins gegen Anilin und Rosanilin angestellt. Festes Einfach-Chlorwasserstoff-Camphen, $C_{10}H_{16}$, HCl , wirkt auf Rosanilin nicht ein, selbst wenn man die alkoholische Lösung auf 200° erhitzt. Es löst sich dagegen leicht in Anilin und bildet damit bei 12stündigem Erhitzen auf 150° eine krystallinische Masse, die neben salzs. Anilin Terecamphen enthält, welches letztere bei der Destillation mit den Wasserdämpfen als krystallinischer Körper übergeht. — Festes Zweifach-Chlorwasserstoff-Camphen, $C_{10}H_{16}$, $2HCl$, liefert beim Erhitzen mit Rosanilin in alkoholischer Lösung eine bräunliche, nicht rein abzuscheidende Substanz. Die Lösung des Zweifach-Chlorwasserstoff-Camphens in Anilin verwandelt sich dagegen beim Erhitzen auf den Siedepunkt des letzteren ohne Bildung von Nebenproducten in ein Gemenge von salzs. Anilin und Terpilen, welche sich durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser leicht trennen lassen. Das in dieser Weise leicht zu erhaltende Terpilen bleibt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether flüssig, während Menthen, $C_{10}H_{18}$, syrupartig wird und das flüssige zweifach-chlorwasserstoffs. Terpilen in die feste Modification (die dann auch bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch bleibt) übergeht.

Um die Bildung der Anilinfarben im Kleinen zu zeigen, schichtet C. D. Braun (1) 5 CC. reine concentrirte Schwefelsäure mit 0,5 bis 1 CC. einer verdünnten Lösung von schwefels. Anilin. Läßt man nun die verdünnte Lösung eines Oxydationsmittels (chlors., salpeters. oder chroms. Kali, unterchlorigs. Natron, Jodsäure, Wasserstoffhyperoxyd u. s. w.) zufließen, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Schichten eine charakteristische (blaue, carmoisinrothe oder violette) Färbung.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 276.

Auf eine Abhandlung von Jul. Wolff (1) über die Constitution einzelner Anilinfarbstoffe müssen wir verweisen.

Wendet man, nach G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut (2) zur Darstellung des Violanilins ein nicht völlig von Toluidin befreites Anilin an, so bildet sich gleichzeitig neben wenig Rosanilin (3) noch eine andere, als *Mauvanilin* bezeichnete Base, $C_{19}H_{17}N_3 = (C_6H_4)_2(C_7H_5)H_3N_3$. Die Bildung entspricht, ähnlich der des Rosanilins, der Gleichung :



Das Mauvanilin entsteht immer, wenn ein Gemisch von Anilin und Toluidin, in welchem ersteres vorherrscht, mit einem geeigneten Oxydationsmittel behandelt wird; mit reinem Anilin oder Toluidin wird es nicht erhalten. Es findet sich demnach in den Rückständen von der fabrikmässigen Darstellung des Rosanilins und bedingt vielleicht den violetten Farbenton, den das Anilinroth des Handels bisweilen zeigt, während in anderen Fällen der mehr oder weniger gelbe Ton der Rosanilinsalze von einem Gehalt an Chrysotoluidin abzuleiten ist. — Das Mauvanilin bildet hellbraune Krystalle, welche den Wassergehalt ($\frac{1}{2}$ Mol.) erst oberhalb 130° unter Zersetzung der Base abgeben. Es löst sich in Aether, Benzol und Alkohol, sehr wenig in heissem, gar nicht in kaltem Wasser. Die Salze (namentlich das essigs. und salzs. Salz) krystallisiren leicht und zeigen einen bronzegrünen Reflex, ähnlich den Rosanilinsalzen. Sie lösen sich etwas in kaltem, leichter in heissem oder angesäuertem Wasser und färben Seide und Wolle schön malvenroth. — *Triphenylmauvanilin*, $C_{38}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$, entsteht bei der Einwirkung von Anilin

(1) J. pr. Chem. CI, 169. — (2) Compt. rend. LXIV, 416; Zeitschr. Chem. 1867, 236. — (3) Jahresber. f. 1866, 463.

auf Mauvanilin als gelblichweisse, nicht in Wasser aber in Aether und Alkohol lösliche Krystallmasse, deren Salze prachtvoll blau färben. *Triäthylmauvinilin* wird wie das entsprechende Rosanilinderivat erhalten; es ist weiss, krystallinisch, in Alkohol und Aether löslich und die Salze färben Wolle und Seide schön blauviolett.

Toluidin.

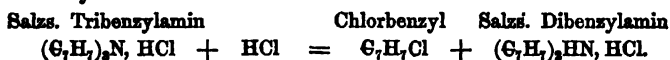
Toluidin löst sich, nach J. A. Wanklyn (1), in verdünnter Schwefelsäure ohne diese zu neutralisiren. Die Lösung verliert beim Zusatz von Kali die saure Reaction erst dann, wenn die zur völligen Neutralisation der ganzen Säuremenge erforderliche Quantität Kali zugefügt ist.

Mono-, Di-
und Tri-
benzylamin.

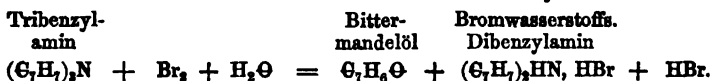
H. Limpricht (2) hat die von Cannizzaro (3) entdeckten Amine des Benzylalkohols näher untersucht. Diese Basen bilden sich beim 24stündigen Erhitzen von 1 Vol. Chlorbenzyl (Siedep. 170 bis 190°) und 2 Vol. weingeistigem Ammoniak auf 100°. Ihre Trennung beruht darauf, daß das salzs. Tribenzylamin am schwersten, salzs. Benzylamin am leichtesten in Weingeist löslich ist; Tri- und Dibenzylamin können durch häufiges Umkrystallisiren der salzs. Salze aus Weingeist oder besser aus Wasser getrennt werden, in welchem letzterem Falle salzs. Dibenzylamin in der Siedehitze ziemlich leicht, das salzs. Tribenzylamin kaum löslich ist. Der beim Erhitzen des Chlorbenzyls mit Ammoniak sich bildende Krystallbrei wird, nach dem Abdestilliren des Weingeists und Ammoniaks, mit Wasser vermischt, der Niederschlag in heissem Weingeist gelöst und die mit Salzsäure versetzte Lösung erkalten gelassen. In der Regel setzen sich Anfangs Säulen oder Nadeln von salzs. Tribenzylamin ab und das Filtrat liefert nach der Concentration zuerst ein Gemenge dieses Salzes mit Blättern von salzs. Dibenzylamin, dann reine Krystalle des

(1) Laborat. I, 3; Zeitschr. Chem. 1867, 352. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 304; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 449; J. pr. Chem. CIV, 97; Chem. Centr. 1868, 772; Bull. soc. chim. [2] VIII, 363. — (3) Jahresber. f. 1865, 430.

letzteren und schliesslich das in geringerer Menge vorhandene salzs. Benzylamin. — Das aus der heissen weingeistigen Lösung des salzs. Salzes durch verdünnte Natronlauge gefällte und aus Weingeist umkrystallisirte *Tribenzylamin*, $(C_7H_7)_3N$, bildet grosse weisse Blätter oder nadelartige Krystalle, die sich leicht in Aether und heissem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser lösen. Es schmilzt bei 91° , lässt sich bei kleinen Mengen unverändert destilliren, zerfällt aber bei grösseren Quantitäten oberhalb 300° in Toluol und verschiedene andere Producte. Salzs. Tribenzylamin zerfällt in einem Strom von trockener Salzsäure bei 250° in Chlorbenzyl und salzs. Dibenzylamin :



Salpeters. Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3N, NH\Theta_3$, schiefst beim freiwilligen Verdunsten in durchsichtigen, bei 124° schmelzenden Krystallen an. — Bei der Destillation mit Brom und Wasser zerfällt das Tribenzylamin in Bromwasserstoff, Bittermandelöl und bromwasserstoffs. Dibenzylamin :



Mit Jod und Wasser tritt bei 120° die analoge Zersetzung ein. Trockenes Brom fällt aus der ätherischen Lösung die gelbe amorphe Verbindung $[C_7H_7)_3N]_2Br_6$, welche bei der Destillation mit Wasser in Bittermandelöl, bromwasserstoffs. Dibenzylamin, Bromwasserstoff und freies Brom zerfällt. — Die Lösung des Tribenzylamins in rauchender Schwefelsäure enthält eine Sulfosäure (vielleicht $C_{21}H_{21}NS_3\Theta_3$), die durch Wasser wie es scheint in zwei Säuren, $C_{14}H_{15}NS_2\Theta_6$ und $C_7H_5S\Theta_4$ zerfällt, deren nur undeutlich krystallisirende Barytsalze nicht zu trennen sind. — Beim Erhitzen mit Anilin und Arsensäure geben sie einen prachtvollen amorphen, in Weingeist oder Salzsäure mit intensiv violetter Farbe löslichen Farbstoff. — *Dibenzylamin*, $(C_7H_7)_2HN$, ist ein farbloses dickflüssiges Liquidum von dem spec.

Mono-, Di-
und Tri-
benzylamin.

Mono-, Di-
und Tri-
benzylamin.

Gew. 1,033 bei 14° ; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, zersetzt sich ebenfalls beim Erhitzen und geht durch Einwirkung von Chlorbenzyl leicht in Tribenzylamin über. Das salzs. Dibenzylamin, $(C_7H_7)_2HN$, HCl, krystallisirt in flachen Prismen oder dünnen Blättern und schmilzt bei 250° ; das Platinsalz, $(C_7H_7)_2HN$, HCl, $PtCl_2$, in orangefarbenen, concentrisch vereinigten Nadeln, das bromwasserstoffs. Salz, $(C_7H_7)_2HN$, HBr, in großen perlmutterglänzenden Blättern von dem Schmelzp. 266° ; das jodwasserstoffs. Salz, $(C_7H_7)_2HN$, HJ, in langen weissen, bei 224° schmelzenden Prismen; das salpeters. Salz, $(C_7H_7)_2HN$, NH_4O_3 , in schwerer löslichen flachen, bei 186° schmelzenden Prismen oder Nadeln. — *Aethylidibenzylamin*, $(C_7H_7)_2(C_2H_5)N$, entsteht beim Erhitzen von Dibenzylamin mit Jodäthyl und Weingeist auf 110° und ist — aus dem salzs. Salz durch Silberoxyd abgeschieden — ein gelbliches Oel, dessen salzs. Salz in warzenförmigen Krystallen anschiefst. — Durch dieselben Reactionen, durch welche aus dem Tribenzylamin Dibenzylamin entsteht, läßt sich aus dem Dibenzylamin auch das Benzylamin erhalten, nur erfolgt die Zersetzung langsamer und unvollständiger. Mit rauchender Schwefelsäure bildet das Dibenzylamin eine nicht krystallisirende Sulfosäure, deren Barytsalz, $C_{14}H_{14}BaS_2O_6$, in kleinen warzenförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen anschiefst. — Leitet man Chlorcyan in die weingeistige Lösung des Dibenzylamins, so scheidet sich das salzs. Salz des letzteren ab, während die Mutterlauge *Cyandibenzylamin*, $C_{14}H_{14}(GN)N$, enthält, welches sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst und daraus in blätterigen, bei 53 bis 54° schmelzenden Krystallen anschiefst. — Mit Anilin und Arsensäure erhitzt bildet das Dibenzylamin ebenfalls einen amorphen violetten Farbstoff. — *Benzylamin*, $(C_7H_7)H_2N$, ist ein wasserhelles, am Licht sich nicht färbendes, schwach und eigenthümlich riechendes Liquidum, von dem spec. Gew. 0,990 bei 14° und dem Siedep. 183° . Es löst sich

in jedem Verhältniß in Wasser, Weingeist und Aether, wird aus der wässerigen Lösung durch concentrirte Natronlauge wieder abgeschieden und verwandelt sich an der Luft rasch in das krystallinische kohlen. Salz. Das salzs. Salz krystallisirt wie das bromwasserstoffs. in leichtlöslichen Blättern; das Platinsalz, $C_7H_9N, HCl, PtCl_2$, ist ein gelber körnig krystallinischer Niederschlag. — Mit rauchender Schwefelsäure bildet das Benzylamin eine Säure, deren in Wasser leicht lösliches Kalksalz, $C_7H_9CaNSO_4$, auf Zusatz von Weingeist in kleinen warzigen Krystallen anschießt.

C. G. Williams (1) hat im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über die durch trockene Destillation des Cinchonins entstehenden Basen auch über die höheren Homologen des Chinolins Mittheilungen gemacht. Der hohe Siedepunkt dieser Basen gestattet keine Trennung durch Destillation, sondern nur durch fractionirte Fällung der Platindoppelsalze. Nach der Zerstörung des Pyrrols und anderer Verunreinigungen durch Erwärmen der salzs. Lösung mit wenig Salpetersäure giebt die von der ausgeschiedenen harzigen Masse abfiltrirte Lösung mit Platinchlorid gelbe Niederschläge, die in den ersten Fällungen stets die Basen mit höherem Moleculargewicht enthalten. Es wurde so durch Analyse der Platinsalze die Zusammensetzung der nachstehenden Basen ermittelt:

Homologe
des
Chinolins.

- | | | | |
|-----------------|------------------|------------|------------------|
| 1. Dispolin | $C_{11}H_{11}N.$ | 4. Isolin | $C_{14}H_{17}N.$ |
| 2. Tetrahirolin | $C_{12}H_{13}N.$ | 5. Ettidin | $C_{15}H_{19}N.$ |
| 3. Pentahirolin | $C_{13}H_{15}N.$ | 6. Validin | $C_{16}H_{21}N.$ |

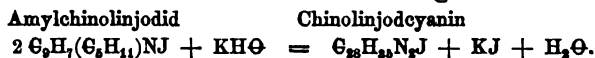
Das Dispolin ist in dem zwischen 282 und 304° siedenden Antheil der Chinolinbasen enthalten und bildet ein schön orangefarbiges Platindoppelsalz, $C_{11}H_{11}N, HCl, PtCl_2$, welches bei der trockenen Destillation wieder eine Base liefert,

(1) Laborat. I, 109; Zeitschr. Chem. 1867, 427; J. p. Chem. CII, 835; Bull. soc. chim. [2] VIII, 864. — (2) Jahresber. f. 1855, 551; f. 1856, 582; f. 1863, 431.

deren Platinsalz denselben Platingehalt wie das des Dispolins zeigt. — Bei der Einwirkung von Natrium auf diese Basen entsteht ein Körper, welcher Seide prachtvoll orange-roth färbt.

Chinolinblau
(Cyanin).

G. Nadler und V. Merz (1) untersuchten den im Handel unter dem Namen Chinolinblau oder Cyanin vorkommenden, von C. G. Williams (2) entdeckten und von Müller in Basel im Großen dargestellten blauen Farbstoff. Derselbe ist ein Amyl-Chinolinderivat von der Formel $C_{28}H_{35}N_2J$, während der gleichnamige, von A. W. Hofmann (3) untersuchte, aus der Fabrik von Ménier in Paris stammende, ein Amyllepidinderivat, $C_{30}H_{39}N_2J$, ist. — Das *Chinolin-Jodcyanin* oder kürzer *Jodcyanin*, $C_{28}H_{35}N_2J$, bildet, je nachdem es durch freiwilliges Verdunsten oder durch Erkalten sehr concentrirter alkoholischer Lösungen umkrystallisirt wird, im Wassergehalt sich unterscheidende cantharidengrüne Prismen und Schuppen, oder messinggelbe bis bronzefarbene krystallinische Körner. Es löst sich kaum in Aether und kaltem Wasser, sehr leicht mit tief dunkelblauer Farbe in heißem Weingeist und schmilzt unter Wasserverlust bei 100° zu einer bronzefarbenen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Seine Bildung aus dem Amylchinolinjodid durch Einwirkung von Kali erklärt sich nach der Gleichung :



Mit Salzsäure bildet das Chinolinjodcyanin zwei Verbindungen. Aus der farblosen Lösung in Salzsäure setzen sich beim Verdunsten farblose, im Exsiccator allmählig zu einem gelben Pulver zerfallende Schuppen des Salzes $C_{28}H_{35}N_2J, 2HCl$ ab; bei 100° verliert dasselbe allmählig die Hälfte der Salzsäure, indem das schwer in Wasser

(1) J. pr. Chem. C, 129; Zeitschr. Chem. 1867, 343; Chem. Centr. 1867, 497. — (2) Jahresber. f. 1860, 735. — (3) Jahresber. f. 1862, 351. — Hofmann deutet schon die Existenz des Jodürs $C_{28}H_{35}N_2J$ an.

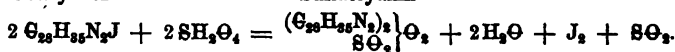
aber leicht in Weingeist lösliche bronzefarbene Salz ^{Chinolinblau (Cyanin).} $C_{28}H_{35}N_3J, HCl$ zurückbleibt. Bei der Behandlung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Kali in weingeistiger Lösung entsteht eine zähe, nicht krystallinische Substanz, welche Cyanin, $C_{28}H_{35}N_3\Theta$, neben harzartigen Materien enthält. *Chlorcyanin*, $C_{28}H_{35}N_3Cl$, erhält man durch Vermischen der salzs. Lösung des Cyanins mit Ammoniak oder durch Zersetzung einer essigs. Lösung des (unten erwähnten) Sulfatcyanins mit Chlorbaryum und Sättigen des Filtrats mit Ammoniak, oder auch durch Digestion einer weingeistigen Lösung von Jodcyanin mit Chlorsilber. Es bildet braune Flocken, die sich leicht in heißem Wasser lösen und daraus in einem zusammenhängenden Kuchen von langen blauen Prismen sich absetzen. Es löst sich auch leicht in Weingeist und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten in cantharidengrün glänzenden Nadeln oder in dunkelgrünen Prismen und Tafeln ab. Lufttrocken enthält es 4 Mol. (14,2 pC.) Wasser. In Säuren löst es sich ohne Färbung und bildet damit ähnliche Verbindungen wie das Jodcyanin. — *Nitratcyanin*, $C_{28}H_{35}N_3, N\Theta_3, \Theta$, erhält man durch Fällung einer weingeistigen, schwach salpeters. Lösung von Jodcyanin mit salpeters. Silber, Uebersättigen des (vom Silberüberschuß durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure befreiten) Filtrats mit Ammoniak und Abdestilliren des Alkohols. Die zurückbleibende krystallinisch erstarrende Harzmasse wird durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Weingeist gereinigt. Es krystallisirt mit 1 Mol. (3,76 pC.) Wasser in bronzefarbenen, lebhaft glänzenden rhombischen Nadeln und Prismen, die sich nur wenig in Aether und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und Weingeist mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Aus der Lösung des Nitratcyanins in Salzsäure schießen beim Verdunsten über Aetzkalk lange durchsichtige Nadeln der Verbindung $C_{28}H_{35}N_3\Theta_3, 2HCl$, an, welche schon oberhalb 65° unter Verlust von Salzsäure in das blaue Salz $C_{28}H_{35}N_3\Theta_3, HCl$ übergeht.

Chinolinblau
(Cyanin).

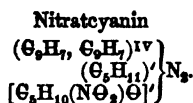
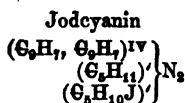
Beim Behandeln von Nitratcyanin mit Schwefelammonium entsteht, neben anderen Producten, eine in Aether mit rother Farbe sich lösende und daraus in lebhaft glänzenden, gelblichrothen, monoklinometrischen Krystallen anschließende, schwach basische Verbindung, deren Analyse der Formel $C_{756}H_{68}N_4S_3O_2$ entspricht. — *Sulfatcyanin*, $(C_{228}H_{35}N_2)_2SO_2 \cdot O_2 + 4H_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Jodcyanin mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Jod und schwefliger Säure:

Jodcyanin

Sulfatcyanin



Vermischt man die mit Wasser verdünnte farblose saure Lösung mit Ammoniak, so fällt das Sulfatcyanin in voluminösen rothbraunen Flocken nieder, welche sich aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung, wie das Chlorcyanin, als eine dem Blutkuchen ähnliche Masse langer blauer Nadeln absetzen. Aehnlich verhalten sich die Oxalsäure-, Essigsäure- und Borsäure-Verbindung. *Cyaninplatinchlorid*, $C_{228}H_{35}N_2Cl_2 \cdot 2PtCl_2$, bildet sich als gelber wasserhaltiger Niederschlag beim Vermischen der salzs. Lösung einer Cyaninverbindung mit Platinchlorid. — Nadler und Merz betrachten das Cyanin als ein Diamin, welches mit Säuren drei Reihen von Verbindungen bildet; am leichtesten sind die intensiv gefärbten einsäurigen und die farblosen dreisäurigen Formen zu erhalten, letztere verwandeln sich schon bei mäßigem Erhitzen in die wie es scheint ebenfalls gefärbten zweisäurigen Salze. Selbst Seide zerlegt die farblosen Lösungen der dreisäurigen Salze, indem sie sich, unter Freiwerden von Säure, intensiv blau färbt. Das im Lampenlicht als eben so schönes Lila erscheinende Blau widersteht indessen nicht der Wirkung des Sonnenlichts. Sofern den einsäurigen Salzen das Säureradical durch Ammoniak nicht entzogen werden kann, betrachten Nadler und Merz dieselben als wirkliche Diamine, beispielsweise von den Formeln:

Trixylyl-
amin.

Erhitzt man, nach P. Janasch (1), bei etwa 200° siedendes Chlorxylol mit weingeistigem Ammoniak 24 Stunden lang auf 100°, so bildet sich (neben Salmiak und anderen Producten) *Trixylylamin*, $(\text{C}_6\text{H}_9)_3\text{N}$, welches bei der Behandlung des in Wasser unlöslichen Theils mit Salzsäure und dann mit Aether als salzs. Salz ungelöst bleibt. Das durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist von den wahrscheinlich vorhandenen, leichter löslichen Salzen des Mono- und Dixylylamins getrennte salzs. *Trixylylamin*, $(\text{C}_6\text{H}_9)_3\text{N}$, HCl, bildet sehr kleine glänzende, häufig concentrisch vereinigte Nadeln, die bei 203 bis 204° schmelzen und sich weniger in kaltem, leicht in heissem Alkohol, nicht in Wasser und Aether lösen. Das aus dem salzs. Salz durch verdünnte Natronlauge abgeschiedene Trixylylamin ist ein schweres, dickflüssiges, eigenthümlich riechendes Oel, das bei -15° nicht fest wird und sich beim Kochen mit Wasser nicht verflüchtigt. Das in kaltem Weingeist schwer lösliche salpeters. Salz krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln und schmilzt bei 122°.

M. Goldschmidt (2) erhitzt zur Darstellung von Pyrrol schleims. Ammoniak mit Glycerin in einer Retorte auf 180 bis 200°, wo die Spaltung des Ammoniaksalzes in Pyrrol und kohlen. Ammoniak regelmässiger als bei der Destillation für sich verläuft. Silberoxyd wird von Pyrrol reducirt, unter Bildung einer sublimirbaren, leicht löslichen Säure, welche mit Silber und Blei schwer lösliche Verbindungen bildet.

Zur Darstellung des Nicotins verdampft R. Pribram (3)

Nicotin.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 303; Zeitschr. Chem. 1867, 448; J. pr. Chem. CII, 189; Bull. soc. chim. [2] IX, 289. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 280. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 185; Zeitschr. Chem. 1867, 381; Bull. soc. chim. [2] VIII, 276.

Nicotin. den Auszug des Tabaks mittelst heißer verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas gepulverter Holzkohle zur Trockne. Der zerriebene Rückstand wird nun mit 90procentigem Alkohol warm digerirt, der Alkohol von dem Filtrat abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und die von abgeschiedenem Harz getrennte wässerige Lösung mit überschüssigem Kali destillirt. Zur Trennung des übergegangenen Nicotins vom Ammoniak verdampft man das mit Schwefelsäure gesättigte Destillat zur Trockne und digerirt die Salzmasse mit absolutem Alkohol. Nach dem Verjagen des Alkohols wird das schwefels. Nicotin mit Kali und Aether geschüttelt, der die Base aufnimmt.

C. Huber (1) theilt vorläufig mit, daß aus Nicotin durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure eine Amidosäure von der Formel $C_6H_5N\Theta$, und aus dieser letzteren durch Destillation mit Kalk eine ölarartige, in Wasser lösliche Base C_6H_5N entstehe.

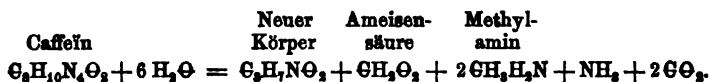
Caffein. O. Schultzen (2) hat über die Zersetzungsproducte des Caffeins einige Angaben gemacht. Das von Strecker (3) durch Kochen von Caffein mit Barytwasser erhaltene Caffeidin, $C_7H_{12}N_4\Theta$, wird durch feuchtes Silberoxyd schon in der Kälte oxydirt, während Caffein auch beim Kochen nicht dadurch verändert wird. Stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen des Caffeidins geben mit Phosphorwolframsäure einen weißen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten in schönen granatrothen Würfeln auskrystallisirt. — Kocht man Caffein einige Stunden mit Barytwasser, so enthält die Lösung, nach Entfernung des Barytüberschusses durch Kohlensäure, Caffeidin, Ameisensäure und einen anderen leicht zersetzbaren Körper, neben viel unverändertem Caffein. Nach mehrtägigem Kochen entstehen durch Phosphorwolfram-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 271; Bull. soc. chim. [2] VIII, 448. —

(2) Zeitschr. Chem. 1867, 614; Chem. Centr. 1868, 497; Bull. soc. chim. [2] IX, 239. — (3) Jahresber. f. 1861, 528.

Caffein.

säure statt der granatrothen Würfel der Caffeidinverbindung grofse farblose Krystalle der Wolframverbindung eines anderen Körpers. Diesen letzteren erhält man durch 60-stündiges Kochen von Caffein mit überschüssigem concentrirtem Barytwasser, bis kein Ammoniak mehr entweicht, Verdunsten der mit Kohlensäure behandelten Lösung zum Syrup, Vermischen mit absolutem Alkohol (wodurch Ameisensäure Baryt gefällt wird) und nochmaliges Verdampfen des (durch etwas Schwefelsäure von Baryt befreiten) Filtrats. Der aus dem syrupartigen Rückstand anschliessende, aus heifsem Weingeist umkrystallisirte Körper hat die Formel $C_8H_7N\Theta_2$ und ist mit dem Alanin isomer. Er bildet grofse, an der Luft zerfliefsliche neutrale Krystalle; die Salzsäureverbindung, $C_8H_7N\Theta_2, HCl$, reagirt sauer, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in langen farblosen Nadeln; die Schwefelsäure-Verbindung, $2 C_8H_7N\Theta_2, SH_2\Theta_4$, ist fast unlöslich in Weingeist und krystallisirt schwierig in luftbeständigen Rhomboëdern. Beim Behandeln der heifsen wässerigen Lösung des Körpers, $C_8H_7N\Theta_2$, mit salpetriger Säure entsteht eine syrupartige, in Aether lösliche Nitroverbindung, deren Kalksalz, $2 C_8H_5Ca(N\Theta)\Theta_2 + H_2\Theta$, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich ist und in langen dicken Nadeln krystallisirt. Das Caffein zerfällt demnach mit Barytwasser nach der Gleichung :



Zur Gewinnung von Caffeidin kocht man Caffein 5 bis 6 Stunden lang mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge, entfernt das Kali mit alkoholischer Schwefelsäure und sättigt nach dem Verjagen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure, wo bei geeigneter Concentration schwefels. Caffeidin in grofsen Prismen anschiefst. — Mit Brom bildet das Caffein einen ziegelrothen Brei, der sich bei weiterem Bromzusatz in der gebildeten Bromwasserstoffsäure auflöst. Ammoniak giebt dann in der vom Säureüberschufs befreiten

Lösung einen flockigen Niederschlag von *Monobromcaffein*, $C_8H_7BrN_4O_2$, während ein noch näher zu untersuchender krystallisirbarer Körper in Lösung bleibt. *Nitrocaffein*, $C_8H_7(NO_2)N_4O_2$, bildet sich, neben einer harzartigen Substanz, beim Verdampfen von Caffein mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure und krystallisirt aus heißem Wasser in gelben Blättchen. Bei längerer Behandlung des Caffeins mit Salpetersäure entsteht ein anderer, noch nicht weiter untersuchter, krystallisirbarer Körper.

Chinin.

F. Sestini (1) bestimmte die Löslichkeit des wasserfreien Chinins und des Chininhydrats (mit 3 Mol. Wasser) in Wasser. Es erfordert darnach zur Lösung :

	CC. Wasser	
	bei 20°	bei 100°
1 Grm. wasserfreies Chinin	1667	1428
1 Grm. Chininhydrat	902,5	773,4.

Obwohl das Chinin in nicht sehr concentrirten Lösungen von Kali oder Natron etwas löslich ist, so wird seine Löslichkeit in Wasser durch Alkalien (namentlich durch Natron) verringert, weshalb es sich empfiehlt, die Base bei der Darstellung durch Natron abzuscheiden. Zur Bestimmung des Chinins verdampft Sestini das in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöste Chininsalz mit kohlen. Natron zur Trockne, wascht den Rückstand mit Wasser aus und wiegt die zurückbleibende bei 100° getrocknete Base. Die Menge des in dem Waschwasser gelösten Chinins erfährt man durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Alkohol, nochmaliges Verdampfen des Filtrats in einer Platinschale und Glühen des vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Rückstandes. — Ein arsens. Salz des Chinins von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, AsH_3O_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung von 32,4 Th. Arsensäure und 14,2 Th. Chinin, nach Entfernung der ersten, basisches

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 359; Zeitschr. Chem. 1868, 479.

Salz enthaltenden Krystallisation in dünnen, sauer reagierenden Prismen.

A. Matthiessen und G. C. Foster (1) haben in einer Fortsetzung Ihrer Untersuchungen über die Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte (2) folgende Angaben gemacht. Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_6$, geht beim Erhitzen mit concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor- oder Jodmethyl in eine neue Säure, die *Methylnoropiansäure*, $C_9H_8O_6$, über, welche zwischen der normalen Opiansäure und der Opiansäure (Dimethylnoropiansäure) steht :

Normale Opian- säure	Methylnoropian- säure	Opiansäure (Dimethyl- noropiansäure)
$C_9H_8O_6$	$C_9H_8O_6$	$C_{10}H_{10}O_6$

Die neue, als einbasisch zu betrachtende Säure löst sich in kaltem, leichter in heißem Wasser und krystallisirt daraus mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Sie giebt wie die Hypogallussäure mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, die aber durch Ammoniak nicht blutroth, sondern hellroth wird. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entsteht mit 1 Mol. Wasser krystallisirende *Nitromethylnoropiansäure*, $C_9H_7(NO_2)O_6$. — Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, zerfällt mit concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure bei 100° in Chlor- oder Jodmethyl und in Methylnormeconsäure, $C_9H_8O_4$, die zwischen dem Meconin und dem normalen Meconin steht :

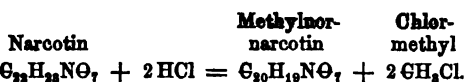
Meconin	Methylnormeconsäure (Methylnormeconin)	Normales Meconin
$C_{10}H_{10}O_4$	$C_9H_8O_4$	$C_9H_8O_4$

Die ebenfalls einbasische Methylnormeconsäure krystallisirt nach V. v. Lang's Bestimmung (3) in monoklinometrischen Prismen mit dem Axenverhältniß a (Klinodiagonale) : b (Orthodiagonale) = 2,7864 : 1, und dem schiefen Axenwinkel = $52^\circ 4'$. Es ist $\infty P : \infty P = 130^\circ 4'$; $\infty P : 0 P$

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 39; Chem. Soc. J. [2] VI, 357; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 332; J. pr. Chem. CLV, 277; Chem. Centr. 1868, 379. — (2) Jahresber. f. 1861, 539; f. 1863, 445. — (3) Chem. Soc. J. [2] VI, 365.

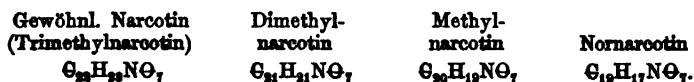
Narcotin. = 101°40'. Die Krystalle sind nach der Endfläche spaltbar. Die Säure löst sich leicht in heißem Wasser und Alkohol, weniger in Aether, reducirt Silbersalze in der Kälte und verhält sich gegen Eisenchlorid genau wie die Methylnoropiansäure. — Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, geht, nach der früheren Mittheilung, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Hypogallussäure, $C_7H_6O_4$, über; bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entsteht dagegen nach der Gleichung $C_{10}H_{10}O_6 + HCl = GO_2 + C_6H_5Cl + C_6H_5O_4$ die als *Methylhypogallussäure* bezeichnete Säure $C_6H_5O_4$, welche bei längerer Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ebenfalls in Hypogallussäure übergeht. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sie sich in *Dinitromethylhypogallussäure*, $C_6H_5(NO_2)_2O_4$, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Diese Krystalle sind nach V. v. Lang's Bestimmung monoklinometrische Prismen mit untergeordneten Pyramidenflächen und vollkommener Spaltbarkeit nach ∞P . Axenverhältniß a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,0122 : 1 : 0,7156; der schiefe Axenwinkel = 76°; Neigung von ∞P . ∞P = 88°58'; von ∞P : $0P$ = 99°56'. Die Hemipinsäure krystallisirt in verschiedenen Formen mit $\frac{1}{2}$, 1 oder $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser (1). — Erhitzt man Narcotin 6 bis 8 Tage lang mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 100°, so entsteht eine neue Base, das *Methylnornarcotin*, $C_{20}H_{19}NO_7$:

(1) V. v. Lang (a. a. O.) hat zwei dieser Hydrate krystallographisch untersucht. $2C_{10}H_{10}O_6 + H_2O$ bildet monoklinometrische Krystalle von der Combination $\infty P \infty$. $0P$. $P \infty$. $\pm \frac{1}{2}P$, mit dem Axenverhältniß a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 2,5210 : 1 : 2,9597 und dem schiefen Axenwinkel = 87°20'. Es ist $\infty P \infty$: $0P$ = 102°30'; $P \infty$: $0P$ = 181°58'; $\pm \frac{1}{2}P$: $-\frac{1}{2}P$ im basischen Hauptschnitt = 100°40'. Die Krystalle sind nach $0P$ spaltbar. — Die Krystalle des Hydrates $C_{10}H_{10}O_6 + H_2O$ sind ebenfalls monoklinometrische Prismen mit dem Axenverhältniß a : b : c = 0,5407 : 1 : 1,2620 und dem schiefen Axenwinkel = 82°18'. Beobachtet wurden die Flächen $0P$. ∞P . ($\infty P \infty$) . ($P \infty$) . $\frac{2}{5}P$. $\frac{3}{7}P$, mit der Neigung von ∞P : ($\infty P \infty$) = 118°11'; ($P \infty$) : ($\infty P \infty$) = 141°20'; ∞P : $0P$ = 83°18' u. a.



Narcotin.

Das Methylnornarcotin ist ein fast weißes amorphes, nicht in Aether oder Wasser und nur wenig in Alkohol lösliches Pulver. Es löst sich leicht in kohlens. Natron und kann auf diese Art von dem Narcotin getrennt werden. Die Salze sind nicht krystallisirbar. — Zwei weitere von dem Narcotin sich ableitende Basen sind das Dimethylnarcotin $C_{21}H_{21}NO_7$ und das Nornarcotin $C_{19}H_{17}NO_7$; ersteres entsteht aus Narcotin bei kürzerer Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, letzteres bei der Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, unter Austreten von Chlor- oder Jodmethyl. Es existiren demnach vier Narcotine :

Pseudo-
morphin.

Die von Pelletier (1) als Pseudomorphin bezeichnete Opiumbase läßt sich nach O. Hesse (2) bei der Darstellung des Morphins nach dem Verfahren von Gregory in folgender Weise abscheiden. Vermischt man das gereinigte Gemenge von salzs. Morphin, Codein u. s. w. in alkoholischer Lösung mit einem kleinen Ueberschuß von Ammoniak, so wird nur das Morphin gefällt und das schwach mit Salzsäure übersättigte, vom Alkohol befreite und durch Thierkohle etwas entfärbte Filtrat giebt jetzt beim Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak einen voluminösen, vorzugsweise aus Pseudomorphin bestehenden Niederschlag. Wird derselbe, nach dem Auswaschen mit Wasser, in Essigsäure gelöst und die filtrirte Lösung nur mit so viel verdünntem Ammoniak versetzt, daß die über-

(1) Berzelius' Jahresber. XVI, 276. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 87; Zeitschr. Chem. 1867, 177; J. pr.Chem. CI, 494; Chem. Centr. 1867, 365; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 236; Bull. soc. chim. [2] VIII, 366.

Pseudo-
morphin.

stehende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier eben schwach röthet, so fällt nur das Pseudomorphin nieder, welches durch Binden an Salzsäure und Zersetzung des umkrystallisirten Salzes in heißer wässeriger Lösung mit Ammoniak rein erhalten wird. Es bildet dann einen fein krystallinischen, weißen, seideglänzenden, zu einer matten weißen Masse eintrocknenden Niederschlag; aus kalter Lösung abgeschieden ist derselbe gelatinös und nach längerem Trocknen durchscheinend, hornartig. Das Pseudomorphin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure und kohlens. Natron, aber leicht löslich in ätzenden Alkalien und Kalkmilch. Wässeriges Ammoniak löst nur wenig, weingeistiges Ammoniak löst dagegen die frisch gefällte Base sehr leicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist olivengrün, die in Salpetersäure intensiv orangeroth, später gelb, die in Eisenchlorid blau. Es ist, wie auch die Salze, geschmacklos. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Base entspricht der Formel $C_{17}H_{19}NO_4$; lufttrocken scheint sie 1 Mol. Wasser (5,6 pC.) zu enthalten. Hesse vermuthet, sie sei mit Schützenberger's Oxy-morphin (1) identisch. *Salzsaures Pseudomorphin*, $C_{17}H_{19}NO_4, HCl + H_2O$, ist ein weißes krystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, löslich in 70 Th. Wasser von 20°; die geschmacklose Lösung reagirt stark sauer; *salzs. Pseudomorphin-Platinchlorid*, $C_{17}H_{19}NO_4, HCl, PtCl_2$, ist ein gelber amorpher Niederschlag; *schwefels. Pseudomorphin*, $2C_{17}H_{19}NO_4, 8H_2SO_4 + 6H_2O$, fällt beim Vermischen des salzs. Salzes mit der äquivalenten Menge von schwefels. Natron in heißer verdünnter, mit etwas Schwefelsäure angesäuerter Lösung in kleinen weißen, dem Gyps sehr ähnlichen Blättchen heraus. Es löst sich kaum in verdünnter Schwefelsäure, schwer in

(1) Jahresber. f. 1865, 447.

verdünnter heißer Salzsäure, in etwa 422 Th. Wasser von 20°, nicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung röthet Lackmus. *Oxals. Pseudomorphin*, $2\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, ist ein weißer, aus weißen Prismen bestehender Niederschlag, der sich bei 20° in 1940 Th. und auch nur schwer in heißem Wasser löst. Das weins. Salz bildet schwer lösliche Prismen, das salpeters. glänzende Blättchen, das chroms. einen gelben krystallinischen Niederschlag, das jodwasserstoffs. blaßgelbe Prismen, das Golddoppelsalz einen gelben amorphen Niederschlag, das Quecksilberchlorid-Doppelsalz einen aus farblosen Prismen bestehenden Niederschlag.

T. und H. Smith (1) haben in dem Opium eine *Cryptopin* neue, mit dem Namen *Cryptopin* bezeichnete Base aufgefunden. Sie ist in sehr geringer Menge (etwa 10,000 Pfd. Opium lieferten nur 5 Unzen des salzs. Salzes) in der weingeistigen Waschflüssigkeit des rohen Morphins enthalten. Zur Abscheidung der Base wird die genannte Flüssigkeit nahezu mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Verjagen des Alkohols der in heißem Wasser aufgenommene Rückstand mit überschüssiger Kalkmilch gefällt. Der das *Cryptopin* neben vielen anderen Substanzen enthaltende Niederschlag wird mit heißem Weingeist erschöpft, der Weingeist von dem Auszug abdestillirt und die in dem wässerigen Rückstand sich abscheidende pechartige (hauptsächlich Thebain enthaltende) Substanz wiederholt mit Weingeist ausgekocht. Die Lösung erstarrt nach einigen Tagen zu einer weichen Krystallmasse von Thebain. Dieses wird abgepresst, in möglichst wenig (so daß die Flüssigkeit nicht sauer wird) sehr verdünnter Salzsäure gelöst und wiederholt zur Krystallisation verdampft, wo zuerst salzs. Thebain und dann aus den letzten

(1) Pharm. J. Trans. [3] VIII, 595, 716; im Ausz. Chem. News XV, 306; Bull. soc. chim. [2] VIII, 132; J. pharm. [5] VII, 345; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVII, 579.

Cryptopin. Mutterlaugen bei längerem Stehen salzs. Cryptopin (oder eine Doppelverbindung von salzs. Thebain und -Cryptopin) anschießt. Zur völligen Trennung beider Basen wird die letzte Krystallisation noch einmal aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisirt und die anschließende weiche blumenkohlähnliche Masse nach dem Trocknen mit 5 Th. Weingeist ausgekocht. Der weingeistige Auszug liefert nun zuerst mehrere harte Krystallisationen von salzs. Thebain, und schließlich in der letzten Mutterlauge weiche, leicht durch Kohle zu entfärbende Krystallmassen von salzs. Cryptopin. Das aus dem salzs. Salz durch Ammoniak abgeschiedene, durch Waschen mit Aether oder Weingeist von Thebain befreite Cryptopin hat nach der Analyse von Cook die Formel $C_{23}H_{25}NO_5$. Es krystallisirt aus siedendem Weingeist (bei gewöhnlicher Temperatur sind etwa 1265 Th. Weingeist zur Lösung erforderlich) in mikroskopischen sechseitigen Prismen oder Tafeln. Es schmilzt bei etwa 105° , erstarrt wieder bei 171° , löst sich kaum in Wasser, Aether, Terpentinöl und Benzol, wohl aber in Chloroform und bildet mit Säuren neutrale und saure Salze, welche Anfangs bitter, dann pfeffermünzartig kühlend schmecken. Das salzs. Salz ist durch die Neigung ausgezeichnet, unter gewissen Umständen sich gallertartig abzuscheiden. Löst man dasselbe in 10 bis 20 Th. heißen Wassers, so bildet sich beim Erkalten eine krystallinische Masse; in 30 Th. Wasser gelöst eine dem Leim ähnliche, aber etwas weniger durchsichtige Gallerte, die beim raschen Verdampfen zu einer hornartigen Masse eintrocknet, bei 40° verdunstet, aber strahlige Krystallanhäufungen bildet, die beim Trocknen stark einschrumpfen und eine fast pergamentartige Form annehmen. Mit concentrirter Schwefelsäure erzeugt Cryptopin eine blaue Färbung, die bei Zusatz von etwas Salpeter orangegelb wird; das etwas schwächere Blau, welches mit Papaverin entsteht, geht durch Salpeterzusatz in Grün über. Da sich Thebain in Schwefelsäure mit blutrother Farbe löst, so

zeigt das Blau des Cryptopins bei einem Thebaïngehalt einen Stich in's Violette. Vom Pseudomorphin, welches sich mit Schwefelsäure braun und mit Eisenchlorid blau färbt, unterscheidet sich das Cryptopin durch seine Löslichkeit in ätzendem Kali und dadurch, daß es mit Eisenchlorid keine Farbenänderung giebt. Von den Salzen des Cryptopins analysirte Cook das neutrale salzs. Salz, $C_{23}H_{25}NO_6, HCl + 5H_2O$; das zweifach-salzsäure Salz, $C_{23}H_{25}NO_6, 2HCl + 6H_2O$, und das Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}NO_6, HCl, PtCl_2$. Cryptopin.

W. Baxt (1) fand bei Versuchen über die physiologische Wirkung einiger Opiumbasen, daß Thebain bei Fröschen, Kaninchen und Meerschweinchen (in der Gabe von 1 bis 7 Milligrm.) nach 15 bis 25 Minuten tetanische Krämpfe analog wie Strychnin verursacht. Papaverin hat eine vorzugsweise schlafmachende, Porphyroxin in kleiner Dose (1 bis $1\frac{1}{2}$ Milligrm.) eine vorherrschend narkotische, in größerer Dose eine Wirkung, die zwischen der des Thebains und des Porphyroxins liegt.

S. M. Jörgensen (2) untersuchte die Superjodide verschiedener organischer Basen, namentlich des Strychnins und Brucins. Das auch schon von Tilden (3) analysirte *Strychnintriiodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2, HI, J_2$, scheidet sich beim Vermischen von salpeters. Strychnin mit nicht zu viel einer Lösung von Jod in Jodkalium in rothbraunen krystallinischen Flocken oder bei großer Verdünnung in goldgelben Prismen ab. Aus Alkohol krystallisirt es in langen dunkelbraunen Nadeln mit bläulichem Metallglanz, ähnlich dem übermangans. Kali. Die Krystalle erscheinen im polarisirten Licht, wenn die Längsaxe der Polarisationssebene parallel ist, tief braun, fast schwarz, bei verticaler Lage dagegen Strychnin
und Brucin.

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 189. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 114; Zeitschr. Chem. 1867, 619; Chem. Centr. 1867, 657. — (3) Jahresber. f. 1865, 454.

Strychnin
und Brucia.

hellgelb, fast farblos. Sie lösen sich in etwa 14000 Th. Wasser von 15°, ziemlich leicht in heißem Alkohol, wenig in Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff oder Aether. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Wasser entweichen nahezu 2 At. Jod, mit salpeters. Silber gelinde erwärmt fällt alles Jod als Jodsilber und jods. Silber nieder. In heißer concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst sich die Verbindung unter Freiwerden von Jod mit carmoisinrother oder blutrother Farbe; concentrirte Salzsäure scheint keine Zersetzung zu bewirken. Wässriges Ammoniak scheidet Strychnin ab und mit Cyankalium entfärbt sich die alkoholische Lösung, indem nach einiger Zeit strahlig vereinigte Nadeln herauskrystallisiren. — *Strychnin-Quecksilberjodid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2, HJ + HgJ_2$, entsteht beim Schütteln der heißen alkoholischen Lösung des Trijodürs mit Quecksilber. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und krystallisirt daraus in hellgelben glänzenden Tafeln. Beim Erhitzen der Lösung des Trijodürs mit Zink oder Magnesium bilden sich ebenfalls krystallinische Doppelsalze. — *Methylstrychnin-trijodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_5, J_3$, krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung von gleichen Moleculen Methylstrychninjodür und Jod in langen braungelben Nadeln, die im polarisirten Licht bläsgelb oder purpurroth erscheinen. — *Aethylstrychnin-trijodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_5, J_3$, ist ein braungelber Niederschlag, der aus Alkohol in langen vierseitigen Nadeln anschießt, die sich im polarisirten Licht ähnlich wie die vorige Verbindung verhalten. Dasselbe gilt für das *Amylstrychnin-trijodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_5H_{11}, J_3$. Aus der Lösung dieses letzteren in Jodtinctur krystallisirt *Amylstrychnin-pentajodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_5H_{11}, J_5$, in fast schwarzen Nadeln, die unter dem Mikroskop im auffallenden Licht den Glanz des polirten Stahls zeigen. Im polarisirten Licht sind sie bei paralleler Lage der Axe mit der Polarisations-ebene undurchsichtig, bei senkrechter dunkel purpurviolett.

— *Brucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, HJ, J_2$, entsteht beim Vermischen von schwefels. Brucin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium als braunrother Niederschlag, der aus Alkohol in langen braunvioletten Nadeln krystallisirt. Im polarisirten Licht erscheinen dieselben bei paralleler Lage hellgelb, bei verticaler purpurbraun mit blauer Nuance. — *Methylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, J_3$, wird wie die entsprechende Strychninverbindung erhalten und krystallisirt in braunrothen, zu Rosetten gruppirten Blättern, die im durchfallenden Licht gelbroth, im auffallenden dunkelblau und auf das polarisirte Licht ohne Wirkung sind. — *Methylbrucinpentajodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, J_5$, scheidet sich aus der Lösung der vorigen Verbindung in Jodtinctur in fast schwarzen, das Licht blau reflectirenden Prismen ab, die im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung undurchsichtig schwarz, bei verticaler mehr oder weniger dunkelroth sind. — *Aethylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_2H_5, J_3$, setzt sich aus Alkohol in halbkugeligen Gruppen von rothgelben goldglänzenden Krystallen ab, die in Masse dem reducirten Kupfer ähnlich sehen. — *Aethylbrucinpentajodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_2H_5, J_5$, wird wie die Methylverbindung erhalten und krystallisirt in vierseitigen, tief metallisch grünen Nadeln, die im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung undurchsichtig, bei verticaler purpurroth sind. — *Amylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_5H_{11}, J_3$, krystallisirt in sehr dünnen, gelbrothen, seideartig glänzenden Nadeln, die im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung braun, bei verticaler gelb erscheinen. — *Amylbrucinpentajodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_5H_{11}, J_5$, krystallisirt in langen, bläulichgrünen, metallisch glänzenden rhombischen Nadeln, die wegen vollkommener Undurchsichtigkeit im polarisirten Licht sich nicht untersuchen lassen. — *Allylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_3H_5, J_3$, wird wie die Aethylverbindung erhalten und schieft in braunen, sternförmig gruppirten Krystallen an, deren Farbe im polarisirten Licht je nach der Stellung gelb oder roth ist. — *Allylbrucinpentajodür*,

$C_{23}H_{26}N_2O_4$, C_3H_5 , J_5 , krystallisirt in prachtvollen langen vierseitigen Nadeln, von dem Glanz und der Farbe der Flügeldecken der Canthariden. Die Krystalle sind meist undurchsichtig; die dünneren erscheinen im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung tief violettroth, bei verticaler undurchsichtig.

Physo-
stigma.

Zur Darstellung des Physostigmins empfiehlt O. Hesse (1), das mit einem Ueberschufs von zweifach-kohlens. Natron vermischte frisch bereitete Extract der Calabarbohne mit Aether zu schütteln, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und der sauren, durch ein angefeuchtetes Filtrum gegossenen Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssigem zweifach-kohlens. Natron die Base nochmals mit Aether zu entziehen. Das reine (in Essigsäure sich klar und farblos lösende) Physostigmin bleibt beim Verdunsten des Aethers als farbloser, im Exsiccator zu einer spröden, bei 40° weichen und bei 45° flüssigen Masse austrocknender Körper zurück. Beim längeren Erhitzen auf 100° , rascher im feuchten Zustande wird es unter Bildung eines in Säuren mit rother Farbe löslichen Körpers zersetzt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser, reagirt stark basisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Mit kohlensäurehaltigem Wasser giebt es eine geschmacklose, basisch reagirende Lösung. Beim Erwärmen trübt sich diese Lösung unter Abscheidung farbloser Oeltropfen, beim längeren Erhitzen färbt sie sich roth und hinterläßt dann eine amorphe kirschrothe, theilweise noch unverändertes Physostigmin enthaltende Masse. Die Salze sind wie die Base selbst geschmacklos. Die Anfangs farblose Lösung in verdünnten Säuren wird in kurzer Zeit roth und läßt sich dann, wenn die Zersetzung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 82; Zeitschr. Chem. 1867, 137; J. pr. Chem. CI, 505; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 222; Chem. Centr. 1867, 362; Bull. soc. chim. [2] VIII, 446.

Phyo-
stigma.

nur unbedeutend ist, durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefl. Natron sowie durch Thierkohle entfärben. Die farblose concentrirte Lösung in Essigsäure wird durch zweifach-kohlens. Natron milchig getrübt, indem die Base in farblosen Oeltropfen sich abscheidet, die sich erst nach einigen Stunden, wenn die Fällung aber mit Ammoniak oder einfach-kohlens. Alkali geschah, fast augenblicklich durch Oxydation roth färben. Schüttelt man eine solche veränderte Lösung mit Aether, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure je nach der mehr oder weniger vorgeschrittenen Zersetzung blau oder roth. Chlorkalk färbt die Lösung Anfangs roth, unter Zerstörung der Farbe bei weiterem Zusatz. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist gelb, die in concentrirter Schwefelsäure zuerst gelb, dann olivengrün. Die Zusammensetzung des Physostigmins entspricht der Formel $C_{15}H_{21}N_3O_2$; die des weissen, in Physostigminsalzen durch Kaliumquecksilberjodid entstehenden, leicht schmelzbaren Niederschlags der Formel $C_{15}H_{21}N_3O_2, HJ + 2HgJ$. Das Physostigmin bewirkt in neutralem Eisenchlorid die Abscheidung von Eisenoxyd; es giebt mit jodhaltigem Jodkalium einen kermesfarbenen Niederschlag und wird auch durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Goldchlorid, aber nicht durch Platinchlorid gefällt.

M. Vintschgau (1) hat durch Versuche über die Wirkung des Physostigmins nachgewiesen, dafs diese Base bei vielen Amphibien heftige tetanische Krämpfe erzeugt.

E. Rennard (2) fand bei verschiedenen Versuchen Hyoscyamin. über die Darstellung des Hyoscyamins das nachstehende Verfahren als das geeignetste, obwohl dasselbe ebenfalls nur eine sehr geringe Ausbeute giebt. Man zieht den Samen oder die Blätter des Bilsenkrauts zweimal mit

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 49. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 595; N. Repert. Pharm. XVII, 91.

schwefelsäurehaltigem Wasser aus, neutralisirt nahezu mit Magnesia, vermischt mit dem gleichen Volum Alkohol und filtrirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die nur schwach sauer reagirende Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnimmt, und die wässrige saure Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak ebenfalls mit Aether behandelt, der nun das Hyoscyamin entzieht. Durch nochmaliges Lösen in verdünnter Säure, Uebersättigen des Filtrats mit Ammoniak und Ausziehen mit Aether erhält man es als gelblich gefärbte amorphe Masse von alkalischer Reaction und bitterem Geschmack. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Amylalkohol und bewirkt in das Auge gebracht Erweiterung der Pupille. Das salzs. und schwefels. Salz sind krystallisirbar. Die Lösung wird durch phosphormolybdäna. Natron, Jodwismuth-Jodkalium, Jodkalium-Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt.

Digitalin.

Nach J. Lefort (1) erklären sich die Verschiedenheiten in den Eigenschaften und der Wirkung des Digitalins aus dem Umstande, daß es zwei verschiedene Arten dieses Körpers giebt (2). Das sogenannte deutsche oder lösliche Digitalin werde aus den Samen, das unlösliche dagegen aus den Blättern gewonnen, worin letzteres (neben etwas löslichem) in überwiegender Menge vorhanden sei. Zur Darstellung des gewöhnlichen Digitalins erschöpft Lefort die Blätter des Fingerhuts bei 40 bis 50° mit einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol, fällt dann den Auszug mit etwas überschüssigem Bleiessig, entfernt aus dem Filtrat den Bleiüberschuß mit kohlens. Natron und vermischt nach dem Verdunsten auf ein kleines Volum mit Gerbsäure. Das niederfallende braune gerbe. Digitalin wird mit lauwarmem Wasser gewaschen, mit feinpulvertem Bleioxyd digerirt und nun mit Alkohol behan-

(1) J. pharm. [5] VI, 424; Zeitschr. Chem. 1868, 309. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 730.

delt. Die mit etwas Thierkohle entfärbte Lösung liefert nun beim Verdunsten das krystallisirte Digitalin, während das lösliche in der Mutterlauge bleibt.

Berberin.

J. Stenhouse (1) giebt für die Darstellung des Berberins aus dem Columboholz (von *Coscinium fenestratum*, einer in Ceylon und anderen Gegenden Indiens häufigen Menispermee) das nachstehende Verfahren an. Man kocht 20 Th. des fein gemahlenen Holzes mit einer (durch Erhitzen von 1 Th. Bleizucker, 1 Th. Bleiglätte mit 3 Th. Wasser und nachheriges Zufügen von 100 Th. Wasser bereiteten) Lösung von basisch-essigs. Blei während drei Stunden und concentrirt die durch ein Leinwandfilter gegossene Flüssigkeit (unter Zusatz von etwas Bleiglätte), bis das Berberin anschießt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge liefert nach dem Ansäuern mit Salpetersäure den Rest der Base als in der überschüssigen Säure schwerlösliches salpeters. Salz. Zur Reinigung des rohen Berberins wird die Lösung desselben heifs mit Bleiessig ausgefällt, die beim Erkalten des Filtrats entstehende Krystallmasse abgepresst, nochmals in heifsem Wasser gelöst und nach der Ausfällung des Blei's mittelst Schwefelwasserstoff das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat der Krystallisation überlassen. Das salpeters. Salz läßt sich durch Erhitzen der wässerigen Lösung mit Ammoniak (besser mit Kalkhydrat) in die freie Base umwandeln. — Stenhouse giebt an, daß das basisch-essigs. Blei nach dem obigen Verfahren sich mit Vortheil auch zur Gewinnung des Caffeins aus Thee anwenden lasse.

Das im Jahresber. f. 1863, 614 erwähnte Chenopodin Chenopodin. ist nach einer weiteren Mittheilung von H. Reinsch (2) eine organische Base. Man erhält dasselbe durch Ver-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 187; J. pr. Chem. CI, 381; Zeitschr. Chem. 1867, 307; N. Rep. f. Pharm. XVI, 700; Chem. Centr. 1867, 975; Bull. soc. chim. [2] VIII, 277. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 193; Chem. Centr. 1868, 32.

Chenopodin. dampfen des frisch abgepressten und durch Erhitzen vom Eiweiß befreiten Safts der jungen Pflanze bis zur dünnen Extractconsistenz, Behandeln des Extracts mit heißem Weingeist und nochmaliges Verdampfen des alkoholischen Auszugs. Das nach und nach in Körnern sich abscheidende Chenopodin wird nach dem Abpressen mit Aether gewaschen und dann in heißem 85procentigem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten rein abscheidet. Es ist ein weißes körniges, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroskop als Kugeln erscheint, die aus concentrischen Nadeln zusammengesetzt sind und die nach der Befeuchtung mit Amylalkohol oder Leinölfirnis im polarisirten Licht ein dunkles Kreuz erkennen lassen. Es löst sich in 3 bis 4 Th. heißem und etwa 11 Th. kaltem Wasser, in 77 Th. siedendem und 200 Th. kaltem Weingeist und sublimirt bei etwa 160 bis 180° unter Schmelzung und Entwicklung eines widrigen Geruchs. Die weingeistige Lösung scheidet auf Zusatz von Brom ein rothes Pulver ab, während die überstehende Lösung ein in Würfeln krystallisirendes Salz enthält. Auch die Verbindung mit Salzsäure schieft in Würfeln an, das schwefels. und salpeters. Salz in rhombischen Nadeln. Die concentrirte salzs. Lösung wird durch Platinchlorid gefällt. Aus der Analyse der freien Base und dem Säuregehalt des salzs. Salzes berechnet Reinsch die Formel $C_6H_{13}NO_4$. — Nach einer weiteren Angabe Desselben (2) bildete sich das Chenopodin auch bei der Fäulnis von Hefe und von Pflanzensäften.

Alkohole
und dahin
Gehöri-
ges.

Darstellung
von Alkoholen
aus niedrigeren
Gliedern.

E. Linnemann und A. Siersch haben die Darstellung der Fettalkohole aus den niedrigeren Gliedern zum

(1) Jahresber. f. 1868, 618. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 66.

Gegenstand von Untersuchungen gemacht, über deren erste Resultate Ihr Bericht vorliegt (1). — Drei Methoden bieten sich für den Uebergang von einem niederen zu einem höheren Alkohol dar : 1) Darstellung der (mit den Hydrüren identischen) Radicale, Einführung von 1 At. Chlor und Abscheidung des Alkohols aus dem gebildeten Chlortür. Diese Methode ist nicht auf alle Glieder anwendbar und es bleibt fraglich, ob sie die normalen (Gährungs-) Alkohole liefert. 2) Darstellung eines Alkoholcyanürs, Umwandlung in die Aminbase mit nächst höherem Kohlenstoffgehalt (2) und Zerlegung dieser letzteren. 3) Erzeugung der Säure aus der Cyanverbindung des nächst niedrigeren Alkohols, Destillation ihres Kalksalzes mit ameisens. Kalk, um das entsprechende Aldehyd zu gewinnen (3) und Behandlung des Aldehyds mit nascirendem Wasserstoff. Von diesen Methoden hat sich die dritte bei Versuchen von Siersch (4) zur Darstellung des normalen Propylalkohols aus Aethylalkohol unbrauchbar erwiesen. Etwa 300 Grm. reinen propions. Kalks (5) wurden mit der entsprechenden Menge von ameisens. Kalk destillirt, das ölige und wässerige Destillat mit saurem schwefligs. Natron geschüttelt und der unlösliche (etwa 30 Grm. betragende) Antheil getrennt. Mit kohlen. Kali entwässert destillirte derselbe zum größten Theil von 40 bis 102°, wenig einer gelben Flüssigkeit von Oenantholgeruch hinterlassend. Aus dem Destillat wurde durch wiederholtes Rectificiren als Hauptproduct eine zwischen 96 und 99°,

Darstellung
von Alkoho-
len aus nied-
rigeren
Gliedern.

(1) Die bei der Untersuchung leitenden Gesichtspunkte legte Linnemann dar Ann. Ch. Pharm. CXLII, 111; im Auszug J. pr. Chem. CII, 310; Ann. ch. phys. [4] XII, 484. — Ein Auszug sämtlicher Abhandlungen findet sich Chem. Centr. 1868, 385. — (2) Nach Mendius, Jahresber. f. 1862, 324. — (3) Jahresber. f. 1856, 430, 481. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 115; im Auszug J. pr. Chem. CII, 311; Zeitschr. Chem. 1867, 248; Ann. ch. phys. [4] XII, 485; Bull. soc. chim. [2] IX, 136. — (5) Die Propionsäure war aus, nach Williamson's Verfahren (Jahresber. f. 1858, 499) dargestelltem Cyanäthyl bereitet.

Darstellung
von Alkoholen
aus niedrigeren
Gliedern.

und bei 100 bis 101° destillirende Fraction erhalten, welche annähernd die Zusammensetzung des Propions hatte, und mit Natriumamalgam behandelt eine, zwischen 90 und 100° destillirende alkoholische Substanz lieferte; das aus dieser dargestellte Jodür war zwischen 105 und 140° unter Zersetzung flüchtig. Der in saurem schwefligs. Natron gelöste Antheil, durch Neutralisiren abgeschieden und mit kohlensa. Kali entwässert, betrug ebenfalls etwa 30 Grm. und ergab bei der fractionirten Destillation Producte, deren Siedepunkte zwischen 55 und 200° lagen. Eine grössere Fraction (etwa $\frac{1}{3}$ des Ganzen) ging von 136 bis 140° über und näherte sich in der Zusammensetzung dem Diäthylaceton, lieferte aber bei der Behandlung mit Natriumamalgam keine bestimmte reine alkoholische Substanz. Die niedriger siedenden Antheile, von welchen der bei 55 bis 70° destillirende den erstickenden Geruch und die Eigenschaften eines Aldehyds hatte, schienen nach dem Resultate der Analyse nur Gemenge zu sein. Propylaldehyd entsteht demnach, entgegen Limpricht's Angaben (1), nicht als wesentliches Product bei der Destillation von propions. und ameisens. Kalk und die Umwandlung der Fettsäuren in ihre Aldehyde nach dem angegebenen Verfahren ist, wie auch die Versuche von Michaelson (2) ergeben haben, keine allgemeine Reaction.

In einer zweiten Abhandlung bespricht Linnemann (3) die Umwandlung der Aminbasen in die zugehörigen Alkohole. Er fand zu diesem Zweck die von Hofmann angegebene Reaction (Ueberführung der Base durch überschüssige salpetrige Säure in den salpetrigs. Aether) nicht brauchbar, weil der salpetrigs. Aether nur in geringer Menge entsteht und durch das reichlich entwickelte Stick-

(1) Jahresber. f. 1856, 482. — (2) Jahresber. f. 1864, 335. —

(3) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 129; im Auszug J. pr. Chem. CIV, 51; Zeitschr. Chem. 1868, 65; Ann. ch. phys. [4] XIII, 504; Bull. soc. chim. [2] X, 126; N. Arch. ph. nat. XXXI, 262.

Darstellung
von Alko-
len aus nied-
rigeren
Glhedern.

gab zum großen Theil hinweggeführt wird. Bessere Resultate giebt die Zersetzung der salpetrigs. Salze der Basen durch Erhitzen ihrer schwach angesäuerten Lösung. Da die Reduction der salpeters. Aminbasen durch Zink in der wässerigen neutralen oder sauren Lösung nur unvollständig gelingt, so stellt man die salpetrigs. Salze vortheilhafter durch Umsetzung der salza. Salze mit salpetrigs. Silber dar und kocht die vom Chlorsilber abfiltrirte etwas angesäuerte Lösung in einem Destillirapparate. Die Zersetzung erfolgt schon unter der Siedetemperatur unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Alkohol, und ist, wenn die Flüssigkeit sauer erhalten wird, nahezu vollständig (etwa $\frac{19}{20}$ des Salzes werden zersetzt). Um allen Alkohol zu gewinnen, leitet man das entweichende Gas durch zwei hohe, enge, mit Wasser gefüllte Cylinder und hierauf durch eine mehrere Fufs lange, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre; in welche von oben Wasser eintropft; der in diesem Wasser gelöste Alkohol wird dann durch vorsichtiges Erhitzen abdestillirt. Bei diesem Verfahren scheint sich neben dem Alkohol noch eine stickstoffhaltige Substanz als constantes Product zu bilden. Linnemann erhielt bei einem Versuch aus 15,5 Grm. (aus gewöhnlichem Aethylalkohol dargestelltem) Aethylamin 4 Grm. reinen, zwischen 78 und 79° siedenden Aethylalkohol, etwa 2 Grm. einer stickstoffhaltigen Substanz vom Siedepunkt 170 bis 172° und 1 Grm. eines Gemenges beider Substanzen. Der Alkohol stimmte mit dem Gährungsäthylalkohol in allen Eigenschaften überein (das daraus dargestellte Jodür siedete unter 0,720 Meter Druck bei 71°); die nicht näher untersuchte stickstoffhaltige Flüssigkeit ergab die Formel $C_4H_{10}N_2O$. Sie ist neutral, gelblich, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser und nur wenig löslich in demselben, löslich in concentrirter Salzsäure und aus dieser Lösung durch Wasser wieder fällbar (1). — Linnemann bespricht die

(1) Lossen macht (Zeitschr. Chem. 1868, 65) darauf aufmerksam,

Darstellung
von Alkoholen
aus niedrigeren
Glucosern.

Tragweite dieser Methode, die auf die mögliche große Zahl gemischter (z. B. aus Methylformamid, Aethylacetamid u. a. zu erhaltender) Nitrile anwendbar ist und stellt weitere Mittheilungen darüber in Aussicht.

Siersch (1) beschreibt in einer dritten Abhandlung die Umwandlung des Aethylalkohols in Propylalkohol, durch Ueberführung in Cyanäthyl und Propylamin. Zur Darstellung des letzteren aus Cyanäthyl (dieses war z. Th. nach dem Verfahren von Williamson (2), z. Th. nach dem von Pelouze (3) bereitet) durch Einwirkung von Wasserstoff fand Er es zweckmässig, das aus der ersten Entwicklungsflasche entweichende Wasserstoffgas noch durch einige mit Zink und Salzsäure beschickte Entwicklungsflaschen und schliesslich durch zwei etwa 6 Fuss lange mit Zink gefüllte Röhren zu leiten, in welchen das Gas einem langsamen Strom von salzs. Alkohol begegnete. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wurde das Zink durch kohlen. Natron gefällt, das Filtrat zur Abscheidung des Chlornatriums verdunstet, die Mutterlange und das abgeschiedene Chlornatrium mit Alkohol extrahirt und das so erhaltene ziemlich reine salzs. Propylamin mit Kali zersetzt. Sowohl das gefällte Zinkcarbonat als das mit Alkohol gewaschene Kochsalz hielt Aminbase zurück, die durch Destillation mit Aetzkali in einer eisernen Retorte gewonnen wurde. 100 Th. Cyanäthyl ergaben so 77 Th. Propylamin (und zwar 84 pC. dieser Menge aus der Mutterlange, 12 pC. aus dem mit Alkohol gewaschenen Kochsalz und 4 pC. aus dem kohlen. Zinkoxyd), während die theoretische Ausbeute 107 Th. beträgt und Mendius 22 Th. erhalten

dass diese Substanz mit dem Nitrosodiäthylin (Jahresber. f. 1863, 498) identisch zu sein scheint. Geuther ist (Zeitschr. Chem. 1868, 159) derselben Ansicht. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 187; im Auszug J. pr. Chem. CIV, 58; Zeitschr. Chem. 1868, 66; Ann. ch. phys. [4] XIII, 504; Bull. soc. chim. [2] X, 127. — (2) Jahresber. f. 1858, 499. — (3) L. Gmelin's Handb., 4. Aufl., IV, 774.

hatte (1). 89 Grm. dieses Propylamins lieferten, der S. 535 angegebenen Behandlung unterworfen, 40 Grm. eines Rohproductes, zu $\frac{3}{4}$ aus Alkohol, zu $\frac{1}{4}$ aus einer stickstoffhaltigen Verbindung bestehend. Die alkoholische Flüssigkeit destillirte, nachdem sie mit Kalihydrat entwässert und wiederholt rectificirt war, zum größten Theil zwischen 88 und 85°, zum kleineren zwischen 93 und 96°, und ergab die Zusammensetzung des Propylalkohols, stimmte aber in ihren Eigenschaften mit dem Isopropylalkohol (2) überein (die höher siedende Fraction schien nur durch kleine Mengen einer fremden Substanz verunreinigt zu sein). Insbesondere wurde daraus durch Oxydation mit Chromsäure neben wenig Essigsäure und Kohlensäure nur Aceton erhalten. Die gleichzeitig gebildete stickstoffhaltige Substanz ist eine zwischen 200 und 205° siedende neutrale, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von empyreumatischem Geruch, dem spec. Gew. 0,924 bei 14°, in Wasser schwer löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{14}N_2O$; sie ist demnach mit der bei der Zersetzung des Aethylamins entstehenden (S. 535) homolog, aber eben so wenig genauer untersucht (3).

Darstellung
von Alkoholen aus niedrigeren Glykolen.

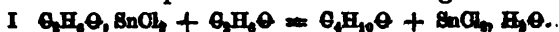
Ch. Girard und P. Chapoteaut (4) haben die Einwirkung des wasserfreien Zinnchlorids auf Alkohole, so wie auf Gemische von Alkoholen und Säuren näher untersucht. Vermischt man unter Abkühlung 1 Aeq. eines Alkohols mit 1 Aeq. Zinnchlorid, so bilden sich bei gewöhn-

Einwirkung
von Zinnchlorid auf
Alkohole.

(1) Jahresber. f. 1862, 325. Mendius' Vorschlag, das Gemenge von Chlornick und salz. Base direct mit Kalk oder Kali der Destillation zu unterwerfen, fand Siersch bei Anwendung einer eisernen Retorte nicht ausführbar, da bei einer gewissen Temperatur explosionsartige Entwicklung von Propylamin stattfindet, die die Condensation unmöglich macht und die Gefäße zertrümmern kann. — (2) Jahresber. f. 1865, 486. — (3) Nach Geuther (Zeitschr. Chem. 1868, 159) ist diese Verbindung Nitrosodipropylin, $N(C_3H_7)_2NO$. — (4) Compt. rend. LXIV, 1252; Bull. soc. chim. [3] VIII, 349; Zeitschr. Chem. 1867, 464; J. pr. Chem. CIII, 504; Chem. Centr. 1868, 203.

Einwirkung
von Zinn-
chlorid auf
Alkohole.

hoher Temperatur krystallisirbare, fast ohne Zersetzung flüchtige Verbindungen. Durch Wasser werden dieselben gelöst, dann allmählig, rascher in der Wärme, unter Bildung von Alkohol, Chlorwasserstoffäther und Zinn-oxychlorid zersetzt. Mit 1 Aeq. eines Alkohols erhitzt liefern sie den einfachen Aether, Chlorwasserstoffäther neben Zinnoxid und Zinnchlorür. Die Aethylverbindung, $C_2H_5O, SnCl_2$ (nach Lewy C_4H_5Cl, HCl, SnO_2), zerfällt mit Alkalien in Alkohol und Zinnoxid, mit Aethylalkohol in Aethyläther, mit Methyl- oder Amylalkohol in die gemischten Aether. Erhitzt man die Mischung von Zinnchlorid mit Alkohol, statt sie zu destilliren, einige Minuten auf 100° , und gießt sie dann in Wasser, so bildet sich eine größere Menge von Aether und nur wenig Chloräthyl. Das Zinnchlorid spielt bei dieser Aetherbildung eine ähnliche Rolle wie die Schwefelsäure und bei der Bildung zusammengesetzter Aether läßt sich die letztere mit Vortheil durch Zinnchlorid ersetzen. Die anfänglich entstehende Verbindung des Alkohols mit dem Chlorid wirkt dann auf die Säure ein und liefert durch Wechselzersetzung den zusammengesetzten Aether. Man fügt z. B. zu dem abgekühlten Gemenge von 1 Aeq. Benzoesäure und 1 Aeq. absolutem oder 95procentigem Alkohol tropfenweise das Zinnchlorid, erhitzt dann die Mischung 1 bis 2 Stunden auf 100° , wäscht mit Wasser und destillirt, wo nahezu die theoretische Menge des Products resultirt. Für die Bildung des Aethers (I) und des essigs. Aethyls (II) geben Girard und Chapoteaut die Gleichungen:



Methylver-
bindungen.
Zinnmethyl.

Butlerow (1) hält nach Seinen Beobachtungen die allerdings unangenehm riechenden und zum Husten reizenden Dämpfe des Zinnmethyls für nicht giftig.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 39; Zeitschr. Chem. 1867, 368; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268.

C. Schacht (1) fand, daß ganz reines Chloroform Chloroform. durch das Licht bei Luftzutritt zersetzt wird. Bei Abschluß des Lichts (in einer auch nur zum Theil gefüllten Flasche z. B.) hält sich dasselbe dagegen ganz unverändert.

W. N. Hartley (2) erhielt, als Er zur Darstellung des Einfach-Chlorkohlenstoffs ein Gemenge von Aenderthalfach-, Einfach- und Halbchlorkohlenstoff mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium behandelte und das mit Wasser ausgefüllte und gewaschene Product destillirte, im Rückstand neben Schwefel einen sublimirbaren und in Alkohol löslichen Körper, der durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, nach dem Resultat einer Analyse die Formel $C_2Cl_2S_2$ ergab und den Er als Chlorsulfoform bezeichnet. Das Chlorsulfoform Chlorsulfoform. krystallisirt aus der heiß bereiteten alkoholischen Lösung in Nadeln; es besitzt einen unangenehmen Geruch, schmilzt nicht unterhalb 250° und beginnt schon früher zu sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether, leichter in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, den flüssigen Chlorkohlenstoffen und Terpentinöl. Durch mehrstündiges Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure in geschlossenen Röhren liefert es neben Schwefelsäure weißse krystallinische Schuppen eines schwefelhaltigen, nicht näher untersuchten Körpers. Es entsteht bei der angegebenen Reaction nur aus dem Halbchlorkohlenstoff (C_2Cl_2) und zwar durch directe Addition von Schwefel im Momente des Freiwerdens (3). Es bildet sich nicht, wenn nicht gleichzeitig reichliche Mengen von Schwefel abgeschieden werden.

A. L. Saytzeff (4) hat im Anschluß an Seine frühere Schwefel-methyl- und -äthyläthyl.

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 218. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 39; Zeitschr. Chem. 1867, 127; Chem. Centr. 1867, 1056; J. pr. Chem. Cl, 60; Bull. soc. chim. [2] X, 81. — (3) Darüber, daß der Halbchlorkohlenstoff (Julin's Chlorkohlenstoff) nicht die angegebene Formel hat, sondern mit Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , identisch ist, vgl. diesen Bericht bei Benzol. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 148; Zeitschr. Chem. 1867, 360; Chem. Centr. 1868, 798.

Schwefelmethyl- und -äthoxyd.

Mittheilung (1) auch die Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelmethyl untersucht. Schwefelmethyl löst sich bei tropfenweisem Zusatz in abgekühlter rauchender Salpetersäure zu einer homogenen Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine krystallinische Masse von salpeters. *Dimethylschwefeloxyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, hinterläßt. Nach dem Abpressen, Stehen über Aetzkalk und Umkrystallisiren aus Wasser bildet dasselbe farblose zerfließliche Nadeln, die sich mit saurer Reaction sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether lösen, schon bei 100° schmelzen und beim weiteren Erhitzen mit schwacher Explosion sich zersetzen. Behandelt man die wässrige Lösung mit kohlens. Baryt und dann den eingetrockneten Rückstand mit absolutem Alkohol, so löst sich *Dimethylschwefeloxyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, welches nach dem Verjagen des Alkohols als eine farb- und geruchlose, syrupartige Flüssigkeit bleibt, die erst beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und wird durch Zink und Schwefelsäure zu Schwefelmethyl reducirt. — Erhitzt man salpeters. *Dimethylschwefeloxyd* mit concentrirter Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 100° , so hinterläßt die gebildete Lösung beim Verdampfen eine dickflüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse von *Dimethylsulfon*, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. Dieses löst sich leicht in Wasser, Alkohol und in rauchender Salpetersäure, krystallisirt daraus in Prismen, sublimirt schon bei 100° , siedet ohne Zersetzung bei 238° , schmilzt bei 109° und erstarrt wieder bei 99° . Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wird es ebenfalls zu Schwefelmethyl reducirt. — Das bis jetzt nicht rein dargestellte *Diäthylschwefeloxyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$, erhält man, nach Saytzeff, durch Auflösen von Schwefeläthyl in abgekühlter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., Verdampfen der Lösung

unter öfterem Wassereinsatz und Neutralisiren des Rückstands mit kohlen. Baryt. Nach dem Verdampfen wird der von dem ankrystallisirten salpeters. Baryt getrennte Theil wiederholt in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung (zur Entfernung von etwas sulfäthyls. Baryt) mit Aether vermischt und der Rückstand der Aetherlösung mit Wasser auf 160° erhitzt. Die wässerige Lösung hinterläßt nun beim Verdunsten im leeren Raum reines Diäthylschwefeloxyd als fast farblose dicke Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, im trockenen Zustande auch in Aether, läßt sich aber der wässerigen Lösung durch Aether nicht entziehen. Bei der Destillation zersetzt es sich unter Entwicklung unangenehm riechender Dämpfe; durch Jodwasserstoffsäure oder Zink und verdünnte Schwefelsäure wird es zu Schwefeläthyl reducirt; mit Oxydationsmitteln geht es in Diäthylsulfon über.

Beim 10 stündigen Erhitzen von 1 Mol. Jodmethyl mit 1 Mol. Schwefelamyläthyl auf 100° bildet sich nach Al. Saytzeff (1) nicht die Verbindung $S(GH_3, C_5H_7, C_5H_{11})_2J$, sondern Krystalle von Trimethylsulfinjodid, $S(GH_3)_2J$, neben einem ölartigen Gemenge von Jodäthyl und Jodamyl.

Trimethyl-
sulfinjodid.

E. T. Chapman (2) empfiehlt zur Darstellung des Zinkäthyls die nachstehende Modification des von Rieth und Beilstein (3) angegebenen Verfahrens. Durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser (aus einer Höhe von 18 Fufs) granulirtes Zink wird scharf getrocknet und noch heiß in einen etwa 650 CC. fassenden, ebenfalls sorgfältig getrockneten Kolben gebracht, so daß dieser zu etwa $\frac{1}{2}$ damit angefüllt ist. Man fügt nun 500 Grm. (durch Chlorcalcium getrocknetes) Jodäthyl und 60 Grm. entwässerten

Äthyl- und
Äthylam-
verbindungen.
Zinkäthyl.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 145; Zeitschr. Chem. 1867, 861; Chem. Centr. 1868, 1055; Bull. soc. chim. [2] VIII, 858. — (2) Laborat. I, 195; Zeitschr. Chem. 1867, 74; J. pr. Chem. CII, 256; Chem. Centr. 1868, 752. — (3) Jahresber. f. 1862, 297; f. 1863, 477.

Zinkäthyl. Aether, der etwas fertiges Zinkäthyl enthält, zu und erwärmt den mit einem aufwärts gerichteten Kühlrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade. Wenn nach etwa 2 Stunden die Reaction beendigt ist, destillirt man das Zinkäthyl in gewöhnlicher Weise auf dem Oelbad ab, indem man die zuerst übergehende ätherhaltige Portion für sich auffängt, um sie bei einer zweiten Darstellung zu verwenden. Die Ausbeute ist um so gröfser, je rascher die Reaction verläuft und je sorgfältiger jede Spur von Feuchtigkeit vermieden wird.

Schwefligsäurechlorid wirkt, nach Fr. Gauhe (1), schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Leitet man aber mittelst eines Kohlensäurestroms den Dampf des Schwefligsäurechlorids auf Zinkäthyl, so geht die Reaction ruhig und fast ohne Erwärmung vor sich, indem eine zähe Masse entsteht, welche bei der Destillation mit Wasser unter Ausscheidung von Zinkoxyd bei 91° siedendes Schwefeläthyl, $(C_2H_5)_2S$, liefert.

Stann-
dimethyldi-
äthyl.

M. Morgunoff (2) stellte einige Versuche mit Stanndimethyldiäthyl an, um die Frage zu entscheiden, ob diese Verbindung, auf verschiedene Weise dargestellt, stets dieselben Eigenschaften zeigt, ähnlich wie dies nach Poppoff (3) für das auf verschiedenem Wege gewonnene Methylamylaceton der Fall ist. Das einerseits durch Einwirkung von Zinkmethyl auf eine ätherische Lösung von Stannäthyljodid, $Sn(C_2H_5)_2J_2$, andererseits von Zinkäthyl auf Stanndimethyljodid, $Sn(CH_3)_2J_2$, dargestellte *Stanndimethyldiäthyl*, $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, zeigte in beiden Fällen dieselben Eigenschaften. Es ist ein farbloses, schweres, öliges Liquidum, welches schwach terpeninähnlich riecht und sich nur unter vermindertem Druck destilliren läfst. Das spec. Gew. wurde bei 0° = 1,2603 ge-

(1) In der S. 379 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 157; Zeitschr. Chem. 1867, 369; Chem. Centr. 1868, 587; Bull. soc. chim. [2] VIII, 267. — (3) Jahresber. f. 1865, 814.

funden. Bei der Behandlung mit Jod in geeigneten Verhältnissen zerfällt es in Jodmethyl und Stanndiäthyldijodid, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$.

Jodäthyl zersetzt sich, nach Butlerow (1), beim mehrstündigen Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° zum kleineren Theil unter Bildung von Aethylwasserstoff und Wasserstoff. Jodmethyl liefert unter denselben Umständen Sumpfgas und Wasserstoff.

Erhitzt man, nach E. Th. Chapman und M. H. Smith (2), Jodäthyl, Dreifach-Chlorphosphor und Zink während 8 bis 9 Stunden auf 100° , so bedeckt sich das Zink mit einem braunen Ueberzug, während beim Erkalten sich Krystalle von Zweifach-Jodphosphor abscheiden. Der flüssige Röhreninhalt entwickelt mit Wasser Aethylwasserstoff unter Abscheidung eines braunen Körpers, der Zink enthält und mit Kali gekocht Phosphorwasserstoff liefert. Triäthylphosphin bildet sich bei dieser Reaction nicht.

Ein dem Natriumalkoholat in der Zusammensetzung entsprechendes *Baryumalkoholat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ba}\Theta$, scheidet sich nach Berthelot (3) unlöslich ab, wenn man eine alkoholische Barytlösung kocht. Die nur in einem Strom von vollkommen trockenem Wasserstoffgas bei 100° zu trocknende Verbindung löst sich in Berührung mit einem Theil der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete, beim Erkalten wieder auf, indem eine concentrirtere Lösung als die ursprüngliche entsteht. Eine so erhaltene Lösung enthielt in 10 CC. 2,138 Grm. Baryt und hatte das spec. Gew. 1,031 bei 9° .

Jodäthyl.

Baryumalkoholat.

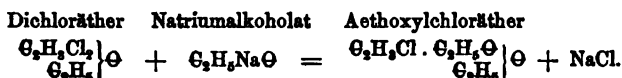
(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 86; Zeitschr. Chem. 1867, 367; Chem. Centr. 1868, 384; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268. — (2) Laborat. I, 23; Zeitschr. Chem. 1867, 412; J. pr. Chem. OII, 320; Chem. Centr. 1868, 832; Bull. soc. chim. [2] VIII, 275; N. Arch. phys. nat. XXX, 180. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 389; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 124; Zeitschr. Chem. 1868, 352; Chem. Centr. 1868, 511.

Dichlor-
äther, Aeth-
oxychlor-
äther u. s. w.

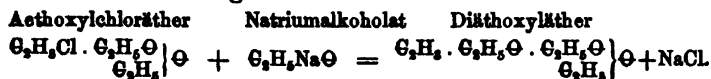
A. Lieben (1) hat die in früheren Berichten (2) kurz erwähnten Resultate Seiner Untersuchung über Synthese von Alkoholen und insbesondere über den Dichloräther und seine Derivate nun ausführlich mitgetheilt. — Die Darstellung des Dichloräthers geschieht in folgender Weise. Man leitet gewaschenes und getrocknetes Chlor in wasserfreien, Anfangs auf 0° abgekühlten Aether (der sich in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr befindet) und unterwirft das Product nach einiger Zeit (bei 1 Kilogramm Aether etwa nach 10 Stunden) der Destillation im Wasserbade, wobei man ein farbloses Destillat und einen gebräunten Rückstand erhält. Das Destillat wird wieder in derselben Weise mit Chlor behandelt, das Product abermals aus dem Wasserbad abdestillirt und dies so oft wiederholt, bis der bei 100° flüchtige Antheil verschwunden ist. Man erhitzt nun die vereinigten dunklen Rückstände im Oelbade, bis ein in den Dampf gesenktes Thermometer 136° zeigt, behandelt das Uebergegangene von Neuem mit Chlor und unterwirft schliesslich, nach einer nochmaligen Wiederholung dieses Verfahrens, die braunschwarzen, bei 136° nicht flüchtigen Rückstände der fractionirten Destillation. Der bei 140 bis 147° übergehende, die Hauptmasse des Products ausmachende Antheil ist mehr oder weniger reiner *Dichloräther*, $C_4H_8Cl_2\Theta = \frac{C_2H_5Cl_2}{C_2H_5}\Theta$, dessen Eigenschaften und Verhalten gegen Zinkäthyl und Zinkmethyl schon früher (3) beschrieben worden sind. In Wasser löst sich der Dichloräther bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theil unter Erwärmung und Bildung von Salzsäure, Alkohol und eines chlorhaltigen, gegen

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 611; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 180; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1867, 207; Chem. Centr. 1868, 321; Instit. 1868, 80. — (2) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1864, 471; f. 1866, 465. — (3) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1862, 392.

Silberlösung und Kali wie Aldehyd sich verhaltenden Körpers. — Trägt man den durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entstehenden Krystallbrei von Natriumalkoholat (1 Mol.) in kleinen Portionen in Dichloräther (1 Mol.) ein, so scheidet sich unter energischer Reaction Chlornatrium ab (1). Nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbad wird das Product mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel etwa 5 Stunden lang mit ziemlich concentrirter wässeriger Kalilauge gekocht, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der bei 156 bis 160° siedende Antheil ist *Aethoxylchloräther*, $C_6H_{13}ClO_2 = C_2H_5Cl \cdot C_2H_5O \bigg|_{C_2H_5} O$, dessen Bildung durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird :



Der Aethoxylchloräther ist eine wasserhelle, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit, die bei 157 bis 158° siedet, schwerer ist als Wasser und durch wässerige Kalilauge selbst in der Siedehitze nicht angegriffen wird. — Lässt man auf 1 Mol. Dichloräther 2 Mol. Natriumalkoholat einwirken, so wird, wiewohl nur sehr langsam, auch das zweite Chloratom gegen Aethoxyl, C_2H_5O , ausgetauscht, und es entsteht *Diäthoxyläther*, $C_6H_{13}O_3 = C_2H_5(C_2H_5O)_2 \bigg|_{C_2H_5} O$, nach der Gleichung :



Am zweckmäßigsten erhitzt man den Aethoxylchloräther mit der berechneten oder etwas überschüssigen Menge von

(1) Alkoholische Kalilösung bewirkt, wiewohl weniger scharf, dieselbe Zersetzung des Dichloräthers, wie Natriumalkoholat.

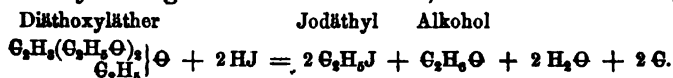
Dichlor-
äther, Aeth-
oxychlor-
äther u. s. w.

Natriumalkoholat etwa 30 Stunden lang auf 140 bis 150°, unterwirft die durch Wasser abgeschiedene und wie oben angegeben gereinigte Flüssigkeit der fractionirten Destillation und erhitzt nun den zwischen 162 und 171° übergehenden Antheil mit Natrium. Der Diäthoxyläther ist eine wasserhelle, angenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, von dem Siedepunkt 168°, dem spec. Gew. 0,8924 bei 21° und der Dampfdichte 5,6 (gef. 5,83). — Der durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräther entstehende, nach Lieben's neuerer Beobachtung bei etwa 141° siedende *Aethylchloräther*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \bigg| \text{O}$, liefert

bei 20- bis 30stündigem Erhitzen mit Natriumalkoholat oder breiartiger alkoholischer Kalilösung auf 140° *Aethyläthoxyläther*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \bigg| \text{O}$, als ange-

nehm ätherartig riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 147°. — *Methoxylchloräther*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \bigg| \text{O}$, entsteht durch Einwir-

kung von Natriummethylat auf den Dichloräther genau wie der Aethoxylchloräther, als bei 137° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,056 bei 13°,5. — Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Diäthoxyläther bei 130° unter Bildung von Jodäthyl, Alkohol, Kohle und wenig einer jodhaltigen Substanz zersetzt, nach der Gleichung :

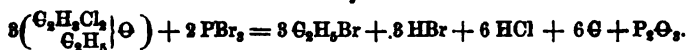


Mit Fünffach-Chlorphosphor zerfällt der Dichloräther in Salzsäure und eine schwarze Flüssigkeit, welche sich als ein Gemenge von Dreifach-Chlorphosphor mit Chlorsubstitutionsproducten des Dichloräthers und deren Zersetzungsproducten durch Wärme erwies; mit Dreifach-Bromphosphor (1) zerfällt der Dichloräther bei 200° nach der Gleichung :

(1) Zur Darstellung des Dreifach-Bromphosphors empfiehlt Lieben,

Dichloräther

Bromäthyl

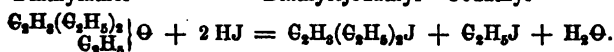


Aethylchloräther zersetzt sich mit Fünffach-Chlorphosphor, analog wie der Dichloräther, unter Bildung von Substitutionsproducten und von Dreifach-Chlorphosphor; Dreifach-Bromphosphor wirkt auf den Aethylchloräther erst bei 180° ein, unter Bildung von phosphoriger Säure, Bromäthyl und einem Chlorobromür, für welches Lieben die Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClBr} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ClBr}$ berechnet, das aber nicht rein abgeschieden wurde. Analog verhält sich der Methylchloräther gegen Dreifach-Bromphosphor. — Der als Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylchloräther erhaltene *Diäthyläther* (1) liefert mit Jodwasserstoffsäure Jodäthyl und Diäthyljodäthyl:

Diäthyläther

Diäthyljodäthyl

Jodäthyl



E. T. Chapman und M. H. Smith (2) haben im Anschluss an die früheren Angaben (3) das Verhalten der Aether der salpetrigen Säure und Salpetersäure gegen verschiedene Agentien beschrieben. — *Salpetrigs. Amyl* (durch Sättigen von Amylalkohol mit salpetriger Säure und fractionirte Destillation des über geglühtem kohlen. Kali getrockneten Products erhalten (4), von dem constanten Siede-

Aether der
salpetrigen
und Salpeter-
säure.

das Brom mittelst eines Stromes von trockener Kohlensäure in Dampf- form dem in einem zweiten Gefäß befindlichen Phosphor zuzuführen. Wenn letzterer vollkommen gelöst ist, so lässt sich die übergehende Brommenge durch Erwärmen ohne Gefahr vermehren. — (1) Jahresber. f. 1862, 229. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 576; Zeitschr. Chem. 1868, 172; Chem. Centr. 1868, 337; J. pr. Chem. CIV, 849; Bull. soc. chim. [2] X, 261. — (3) Jahresber. f. 1866, 529. — (4) Nach R. T. Tichborne (Laborat. I, 362; Zeitschr. Chem. 1867, 734; Bull. soc. chim. [2] IX, 316) lässt sich salpetrigs. Amyl durch Destillation eines Gemenges von Amylschwefelsäure, Salpeter und Stärkmehl und Rectification des Products über trockenem kohlen. Natron darstellen. Das so erhaltene Präparat soll sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickoxyd zersetzen. — Chapman (Laborat. I, 375; Zeitschr. Chem. 1867, 734;

Aether der
salpetrigen
und Salpeter-
säure.

punkt 98 bis 99°), zersetzt sich mit Natriummethylat bei halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr in Methylamyläther und salpetrigs. Natron: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}\Theta + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}\Theta + \text{NNa}\Theta_2$. — Mit Natriumäthylat entsteht in derselben Weise Aethylamyläther; mit einer Lösung von Kali in Alkohol bilden sich Amylalkohol und Aethylamyläther in je nach der Menge des vorhandenen Wassers wechselnden Verhältnissen. Mit Ammoniak zerfällt es bei 130° in Amylalkohol, Stickstoff und Wasser: $\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{NO}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11}\Theta + \text{N}_2 + \text{H}_2\Theta$. Concentrirte Salzsäure wirkt erst in der Wärme und unvollständig ein; erwärmt man aber das mit salzs. Gas gesättigte salpetrigs. Amyl, so zersetzt es sich in Amylalkohol, Stickoxyd und Chlor: $\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{NO}_2 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_{11}\Theta + \text{N}\Theta + \text{Cl}$; bei völliger Abwesenheit von Wasser bildete sich hierbei auch Chloramyl und Chlorsubstitutionsproducte. Mit Bromwasserstoff entsteht Bromamyl: $\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{NO}_2 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br} \text{NH}\Theta_2$; mit Jodwasserstoff entwickeln sich keine rothen Dämpfe, wohl aber scheidet sich Jod ab und häufig bildet sich auch Ammoniak; die Reaction verläuft nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{NO}_2 + 2\text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{J} + \text{N}\Theta + \text{H}_2\Theta + \text{J}$ (1). — Eisessig mischt sich mit salpetrigs. Amyl und

Bull. soc. chim. [2] IX, 317) zeigt dagegen, daß bei diesem Verfahren außer dem salpetrigs. Amyl sich auch noch andere Producte bilden, und daß das reine salpetrigs. Amyl selbst bei 116° keine wesentliche Veränderung erleidet. Es absorbirt sehr leicht Stickoxyd und enthält, frisch bereitet, stets etwas von diesem Gas. — (1) Chapman berichtet auch (in der S. 177 angeführten Notiz) Seine Angaben (Jahresber. f. 1866, 529) über die Zersetzung der Salpetrigsäureäther durch wässrige Jodwasserstoffsäure dahin, daß nur ein Theil des Stickstoffs in der Form von Stickoxyd austritt, ein anderer aber (in zwei Versuchen etwa $\frac{1}{2}$ der ganzen Menge) in der Form von Ammoniak bei dem Jodwasserstoff zurückbleibt. Auf Salpetersäureäther wirkt nach Demselben concentrirte Jodwasserstoffsäure schwieriger als auf die Salpetrigsäureäther und in der Kälte überhaupt nicht ein. In der Siedehitze erfolgt die Zersetzung (leichter bei der Methyl- als bei der Aethylverbindung)

entwickelt beim Kochen damit Anfangs rothe Dämpfe und zuletzt reines Stickoxyd unter Bildung von essigs. Amyl : $C_5H_{11}, NO_2 + C_2H_4O_2 = C_2H_3(C_5H_{11})O_2 + NH_2O_2$. — Ameisensäure mischt sich nicht mit dem salpetrigs. Amyl und entwickelt damit beim Erhitzen ein Gemenge von Kohlensäure und Stickoxydul, indem gleichzeitig ameisens. Amyl entsteht, wahrscheinlich nach der Gleichung : $2(C_5H_{11}, NO_2) + 4H_2O_2 = 2CH(C_5H_{11})O_2 + N_2O + 2CO_2 + 3H_2O$. — Beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink löst sich das salpetrigs. Amyl allmählig unter reichlicher Gasentwicklung und Bildung von Valeraldehyd und valerians. Amyl : $2(C_5H_{11}, NO_2) - H_2O = 2C_5H_{10}O + NO + N$ und : $2(C_5H_{11}, NO_2) - H_2O = C_5H_9(C_5H_{11})O_2 + NO + N$. — Zink wirkt in der Siedehitze nur sehr langsam ein, indem unter stetiger Entwicklung von Stickoxyd Zinkamylat sich bildet : $C_5H_{11}, NO_2 + Zn = C_5H_{11}ZnO + NO$. — Durch Natrium wird das salpetrigs. Amyl Anfangs nur langsam zersetzt; bald wird aber die Reaction so stürmisch, daß häufig eine Explosion eintritt; bei geeigneter Verdünnung mit Aether verläuft der Proceß ruhiger und es entwickelt sich dann bei überschüssigem Natrium fast reiner Stickstoff, im umgekehrten Fall hauptsächlich Stickoxydul; außerdem entsteht Natriumamylat und Natron, aber kein oder nur wenig salpetrigs. Natron : $C_5H_{11}, NO_2 + 3Na = C_5H_{11}NaO + Na_2O + N$ und $2(C_5H_{11}, NO_2) + 4Na = 2C_5H_{11}NaO + Na_2O + NO$.

Salpeters. Amyl erhält man nach Chapman und Smith am einfachsten in folgender Weise. 150 CC. eines durch Kochsalz und Eis abgekühlten Gemisches von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) und 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure werden unter fortwährendem Umrühren und

ebenfalls unter Bildung von Stickoxyd, Ammoniak und der Jodverbindung des Alkoholradicals.

Aether der
salpetrigen
und Salpeter-
säure.

mittelst eines auf den Boden des Gefäßes reichenden Trichters allmählig mit 50 CC. Amylalkohol gemischt. Ohne sichtbare Einwirkung scheidet sich auf der Säure eine ölige Schicht von salpeters. Amyl ab, welches durch Waschen mit verdünnter Kalilauge und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren rein erhalten wird. Es siedet constant bei 147 bis 148°, hat bei 7 bis 8° genau das spec. Gew. des Wassers, ist aber unterhalb dieser Temperatur schwerer und oberhalb derselben leichter. Das Einathmen des Dampfs bewirkt mehrstündigen Kopfschmerz und Unruhe. Es ist völlig unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in concentrirter Ameisensäure, Salzsäure, kalter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure auch in der Siedehitze nicht angegriffen. Bei seinem Siedepunkt löst es eine beträchtliche Menge Schwefel, so wie auch Phosphor; wird die Lösung des letzteren aber einige Zeit im Sieden erhalten, so erfolgt unter Schwärzung der Flüssigkeit eine dumpfe Explosion. Fünffach-Chlorphosphor löst sich darin in der Siedehitze und krystallisirt beim Erkalten unverändert, bei längerem Kochen tritt indessen explosive Zersetzung ein. Dreifach - Chlorphosphor wirkt auch bei stundenlangem Sieden nicht ein; Phosphoroxchlorid entwickelt aber damit reichlich Salzsäure, unter gleichzeitiger Bildung von unerträglich riechenden gechlorten Substitutionsproducten. Gegen Natriummethylat und alkoholische Kalilösung verhält es sich analog wie das salpetrigs. Amyl; Natrium wird in gut abgekühltem salpeters. Amyl Anfangs stark glänzend, dem Silber ähnlich, schliesslich von der Farbe und dem Aussehen des Goldes; erst beim Erwärmen tritt eine sehr heftige, jedoch nicht explosive Reaction ein, indem Natriumamylat und salpetrigs. Natron entstehen: $C_5H_{11}, NO_3 + 2Na = C_5H_{11}NaO + NNaO_2$. Ist das salpeters. Amyl mit dem gleichen Volum Aether verdünnt,

so tritt mit Natrium schon in der Kälte eine sehr heftige Reaction ein.

Salpeters. Aethyl kann nach Chapman und Smith in analoger Weise wie das *salpeters. Amyl* dargestellt werden und es verhält sich wie dieses gegen Säuren und Chlorphosphor; es löst ebenfalls Schwefel und Phosphor und zerfällt mit *essigs. Kali* in *essigs. Aethyl* und *salpeters. Kali*; mit Natrium entsteht, wenn die Zersetzung einmal eingeleitet ist, Natriumäthylat und *salpetrigs. Natron*. — *Salpeters. Methyl* gleicht in seinem Verhalten der Aethylverbindung; es läßt sich unverändert über Natrium abdestilliren und wird davon erst zersetzt, wenn beide in verschlossenen Gefäßen und bei Gegenwart von Aether erhitzt werden.

J. M. Crafts (1) hat die Aethyläther der Arsensäure und arsenigen Säure dargestellt. *Arsens. Aethyl*, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\Theta_4$, erhält man leicht durch etwa 20stündiges Erhitzen eines kleinen Ueberschusses von *arsens. Silber* mit Jodäthyl, welches mit 2 Vol. Aether gemischt ist, auf 120° . Bei einem Ueberschuß an Jodäthyl bildet sich Arsenjodür unter Freiwerden von Jod. Der in Aether gelöste Röhreninhalt wird in einem Strom von Kohlensäure auf 100° erhitzt und der Rückstand unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen. Das *arsens. Aethyl* siedet unter 60 Millimeter Druck bei 148 bis 153° ohne Zersetzung, unter gewöhnlichem Druck bei 235 bis 238° , aber gegen Ende der Destillation zersetzt sich ein kleiner Theil, indem Arsensäure zurückbleibt. Es hat das spec. Gew. 1,3264 bei 0° und 1,3161 bei $8^\circ,8$, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniß und verhält sich in dieser Lösung gegen Reagentien wie Arsensäure. — Beim Erhitzen von trockener Arsensäure mit *kiesels. Aethyl* erfolgt unterhalb 220° keine Einwirkung;

Aether der
Arsensäure.

(1) *Compt. rend.* LXIV, 700; *Bull. soc. chim.* [2] VIII, 206; *Ann. Ch. Pharm. Suppl.* V, 218; *Zeitschr. Chem.* 1867, 305; *J. pr. Chem.* CII, 96 *Chem. Centr.* 1868, 56.

Aether der
Arsensäure.

zwischen 220 und 230° scheidet sich gallertartige Kieselsäure ab, beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Aethylen und beim Erhitzen des Röhreninhalts geht zuerst viel gewöhnlicher Aether und dann eine Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus arsenigs. Aethyl zu bestehen scheint. — Arsenige Säure wirkt dagegen bei 220° auf kiesels. Aethyl ein, indem unter Abscheidung von Kieselsäure fast die theoretische Menge von *arsenigs. Aethyl*, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3$, entsteht. Es destillirt ohne Zersetzung bei 166 bis 168°; die Dampfdichte (ber. 7,267) wurde gefunden bei 209°,5 zu 7,615, bei 213° zu 7,608, bei 233° zu 7,199, bei 267° zu 7,389; das spec. Gew. ist bei 0° = 1,224. Mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich unter Ausscheidung von arseniger Säure. Das arsenigs. Aethyl bildet sich auch bei der Einwirkung von arsenigs. Silber auf Jodäthyl, und zwar erhält man mit dem gelben, 2 Atome Silber enthaltenden arsenigs. Salz den normalen Aether mit 3 Atomen Aethyl. — Wolframsäure wirkt bei 16 stündigem Erhitzen mit kiesels. Aethyl nur theilweise ein, indem neben Aldehyd und einem gasförmigen Körper blaues Wolframoxyd entsteht. Antimonige Säure zersetzt das kiesels. Aethyl erst bei 340° unter Entwicklung von Gasen, welche die Zertrümmerung der Röhre verursachen.

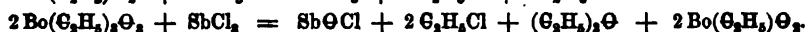
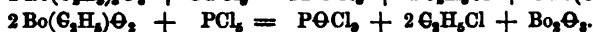
Aether der
Borsäure.

H. Schiff (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Darstellung und das Verhalten der Aether der Borsäure beschrieben, über welche nach vorläufigen Mittheilungen schon früher (2) berichtet wurde. — Bei einer Prüfung der Angabe von Nicklès (3) über die Einwirkung von salzs. Gas auf eine alkoholische Lösung von Borsäure fand Schiff (4), daß bei der Destillation des Gemisches keine Verbindung von Chlorbor mit Aether, sondern bors. Aethyl, neben Alkohol, Chloräthyl und Salz-

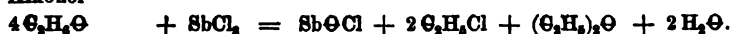
(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 154. — (2) Jahresber. f. 1865, 462; f. 1866, 492. — (3) Jahresber. f. 1863, 126. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 100.

säure übergeht; eben so zerfällt Chlorbor in Berührung mit Alkohol in bors. Aethyl und Salzsäure. Für die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und Dreifach-Chlorantimon auf bors. Aethyl und des Dreifach-Chlorantimons auf Alkohol giebt Schiff die Gleichungen :

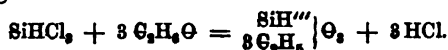
Bors. Aethyl



Alkohol



C. Friedel und A. Ladenburg (1) haben bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Siliciumchloroform (S. 200) einen neuen Kieselsäureäther erhalten. Zur Darstellung desselben läßt man 3 Mol. vollkommen wasserfreien, über Natriumäthylat destillirten und einige Zeit mit normalem Kieselsäureäther erhitzten Alkohol tropfenweise zu einem Mol. der Chlorverbindung fließen, die in einem langhalsigen Kolben enthalten ist, erwärmt nach beendigter Zersetzung gelinde zur Verjagung der Salzsäure und unterwirft das Product der Destillation. War dem Siliciumchloroform Siliciumchlorid beigemischt, so entsteht gleichzeitig normaler Kieselsäureäther, der durch fractionirte Destillation abzuscheiden ist. Die Zusammensetzung des Aethers, welchen die genannten Chemiker wegen der Analogie mit dem Ameisensäureäther von Kay als dreibasischen Siliciumameisensäureäther bezeichnen, entspricht der Formel $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_3$; seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :



Er bildet eine farblose sehr hygroskopische, bei 134° siedende Flüssigkeit von angenehmem, an normalen Kieselsäureäther erinnernden Geruch; der Dampf verpufft in Berührung

Silicium-
ameisen-
säureäther.

(1) In der S. 200 angeführten Abhandlung.

mit Luft. Durch Wasser wird der Aether langsam, durch Ammoniak und Kali rasch und unter heftiger Wasserstoffentwicklung zerlegt. Mit Natrium zerfällt er nach der Gleichung $4 \text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_3 = \text{SiH}_4 + 3 \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$ in normalen Kieselsäureäther und Siliciumwasserstoff, welcher letztere gasförmig entweicht (vgl. S. 201). Die Wirkungsweise des Natriums, das bei dieser Reaction nicht oder nur spurweise angegriffen wird, ist nicht aufgeklärt; es kann nicht durch Platinmohr ersetzt werden.

Silicium-
mercaptan.

Das von Pierre (1) durch Zersetzung eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Chlorsiliciumdampf in der Rothglühhitze erhaltene Siliciumchlorosulfür SiCl_3S , enthält nach einer sorgfältigen Untersuchung von C. Friedel und A. Ladenburg (2) Wasserstoff und ist ein Siliciummercaptan oder ein Siliciumchlorosulphydrat von der Formel SiCl_3HS , dessen Bildung der Gleichung $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SiCl}_3\text{HS} + \text{HCl}$ entspricht. Es ist eine farblose, bei 96° siedende Flüssigkeit, die nach Schwefelwasserstoff und Chlorsilicium riecht und an feuchter Luft rasch unter Bildung von Kieselsäure, Salzsäure und Schwefel sich zersetzt. Mit absolutem Alkohol bildet sich kiesels. Aethyl, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$, indem wie es scheint der nicht rein abzuschiedende Körper $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HOS}$ als intermediäres Product auftritt. Mit trockenem Brom zersetzt sich das Siliciummercaptan unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung von Siliciumchlorobromür, SiCl_3Br , nach der Gleichung :

Silicium-
mercaptan

Silicium-
chlorobromür



Das von dem Bromschwefel durch Destillation getrennte Siliciumchlorobromür ist eine farblose, an der Luft rauchende

(1) Jahresber. f. 1847/48, 401. — (2) Compt. rend. LXIV, 1295; Bull. soc. chim. [2] VII, 472; Instit. 1867, 235; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 179; Zeitschr. Chem. 1867, 452; Chem. Centr. 1867, 573 (auch 791); Chem. News XVI, 126.

Flüssigkeit von dem Siedep. 80° und der Dampfdichte 7,42 (gef. 7,25). Mit Wasser zerfällt es in Kieselsäure, Chlor- und Bromwasserstoff. Man erhält das Siliciumchlorobromür auch durch längeres Erhitzen von Siliciumchloroform (S. 200) mit Brom auf 100° und fractionirte Destillation des Products. — Aethylmercaptan zerfällt nach Friedel und Ladenburg bei der Einwirkung von Brom, analog wie das Siliciummercaptan, in Bromäthyl, Bromschwefel und Bromwasserstoff, nach der Gleichung: $C_2H_5S + 3Br = C_2H_5Br + BrS + HBr$. — Leitet man den Dampf von Chlorschwefel über erhitztes Silicium, so bildet sich unter Erglühen Chlorsilicium, während reiner Schwefel abgeschieden wird.

Phosphorsäureanhydrid wirkt, nach G. Dilling (1), bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Zinkäthyl ein. Erhitzt man jedoch das Gemisch längere Zeit auf 140° , so bildet sich neben anderen Producten äthylpyrophosphors. Zink. Das Barytsalz dieser Säure entspricht der Formel $P_2(C_2H_5)_2Ba_2O_6$.

Aethyl-
pyrophos-
phorsäure.

Eine Mischung von schwefels. Aethyl mit etwas mehr als 2 Aeq. Jodäthyl verwandelt sich, nach A. Claus (2), in Berührung mit granulirtem Zink beim mehrtägigen Stehen oder beim Erwärmen im Wasserbade in eine dunkelgrüne feste harzartige Masse, welche bei vorsichtigem Vermischen mit kaltem Wasser und etwas Aether unter Gasentwicklung und Abscheidung von Zinkoxydhydrat sich zersetzt. Die wässerige Lösung enthält nur Jodzink, schwefels. und etwas schweflgs. Zink; die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten unter 100° eine braune ölige Flüssigkeit, welche beim Kochen mit (nicht überschüssigem) Barytwasser neben schwefels. Baryt ein in Wasser lösliches krystallinisches Barytsalz giebt von der Zusammensetzung

Aethyl-
schweflige
Säure.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 266; Bull. soc. chim. [2] VIII, 98. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 228; Zeitschr. Chem. 1867, 180; Chem. Centr. 1867, 815; Bull. soc. chim. [2] VIII, 481.

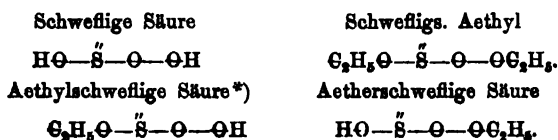
des von Wischin (1) untersuchten äthylschweflgs. Baryts, $S(C_2H_5)_2BaO_2$. Silberlösung giebt mit diesem Salz einen käsigen, beim längeren Kochen metallisches Silber abscheidenden Niederschlag.

Aether-
schweflige
Säure.

R. Warlitz (2) hat, wie schon im vorigen Jahresbericht S. 497 kurz erwähnt wurde, die von Endemann (3) vergeblich gesuchte, mit der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure, $C_2H_5SO_2$, durch Einwirkung von Kalilauge auf schweflgs. Aethyl bei niederer Temperatur erhalten. Zur Darstellung größerer Mengen von schweflgs. Aethyl läßt Warlitz 180 Grm. absoluten Alkohol bei 60° tropfenweise in 500 Grm. Halb-Chlorschwefel (durch Destillation von Schwefel in einem trockenen Chlorstrom bereitet) einfließen. Wenn mit dem Zusatz der letzten Antheile des Alkohols die Anfangs reichliche Abscheidung von Schwefel geringer wird und die Flüssigkeit nur noch schwach nach Chlorschwefel riecht, destillirt man den noch eine Stunde lang auf 60° erwärmten Retorteninhalt unter Auffangung des über 150° übergehenden Theils. Zur Entfernung von etwas Chlorschwefel wird das Destillat mit etwas absolutem Alkohol versetzt und nach längerem Stehen mehrmals rectificirt. Man erhält so 120 Grm. reines schweflgs. Aethyl. Zur Gewinnung des *ätherschweflgs. Kali's*, $C_2H_5KSO_2$, fügt man zu einer abgewogenen Menge des schweflgs. Aethyls nach und nach und bei anfänglicher guter Abkühlung durch Eiswasser die äquivalente Menge von reinem, in 5 Th. Wasser gelöstem Kalihydrat (4). Wenn nach einigen Tagen die oben aufschwimmende Schicht von schweflgs. Aethyl verschwunden ist, wird die Flüssig-

(1) Jahresber. f. 1866, 496. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 72; Zeitschr. Chem. 1867, 588; Chem. Centr. 1868, 85; Bull. soc. chim. [2] IX, 148; Ann. ch. phys. [4] XII, 492. — (3) Jahresber. f. 1866, 498. — (4) Weingeistiges Ammoniak zersetzt, nach Warlitz, das schweflgs. Aethyl erst bei 100° unter Bildung von schweflgs. Ammoniak; wässriges Ammoniak bewirkt die Zersetzung erst bei 140°, ätherisches Ammoniak noch nicht bei 150°.

keit mit Kohlensäure gesättigt, im leeren Raum eingetrocknet und der Rückstand warm mit 90procentigem Alkohol behandelt. Das beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibende Salz ist nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein. Es löst sich leicht in Wasser und heißem 90procentigem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in weichen atlasglänzenden Schuppen. Frisch bereitet ist es geruchlos, aber nach einiger Zeit entwickelt es den Geruch nach Schwefeläthyl und die wässerige Lösung enthält dann schwefels. Salz. Beim Erhitzen verkohlt es leichter als das isomere äthylschwefels. Salz, unter Entwicklung eigenthümlich riechender Dämpfe von flüchtigen Schwefelverbindungen. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt trübt es sich, bei einer Temperatur wo das äthylschwefels. Salz unverändert bleibt, unter Ausscheidung von Oeltröpfchen und unter Verbreitung des Geruchs nach Mercaptan. Jodstärkepapier wird von den Dämpfen gebläut. Mit Cyankalium gemengt, verbreitet es den Geruch nach Cyanäthyl, was mit dem äthylschwefels. Kali nicht der Fall ist. — A. Wurtz (1) stellt zur Erklärung der Isomerie beider Säuren die nachstehenden Formeln auf :



*) Oxydationsproduct des Mercaptans; Aethylschwefelsäure nach K o l b e.

Nach C. Graebe (2) entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf schweflgs. Kali das Kalisalz der Aethylschwefelsäure (3), $\text{C}_2\text{H}_5, \text{SO}_3\text{H}$. Die Reaction, welche all-

Aether-
schweflige
Säure.

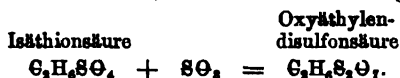
(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 494. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 37. — (3) Aethylschwefelsäure = bisherige Äthylschweflige Säure; vgl. Jahresber. f. 1866, 497. — Graebe nimmt an, daß die beiden Wasserstoffatome im Schweflgsäure- und Schwefelsäurehydrat nicht gleichwerthig sind, wie die Formeln

gemein mit den Chloriden und Jodiden der Alkoholradicale erfolgt, entspricht der Gleichung $C_2H_5J + S\Theta_3K_2 = C_2H_5S\Theta_3K + KJ$.

Auf theoretische Betrachtungen von H. Kolbe (1) über Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren können wir hier nur hinweisen.

Isäthion-
säure.

Isäthionsäure bildet sich, nach Th. Meves (2), wenn ein Gemisch von entwässertem ätherschwefels. Baryt und dem gleichen Gewicht wasserfreier Schwefelsäure, nach Beendigung der ersten heftigen Reaction, noch so lange auf dem Wasserbad erhitzt wird, bis die überschüssige Säure entfernt ist. Man trägt nun die zähe schwarze Masse in Wasser ein, kocht einige Stunden, um etwa unzersetzt gebliebenes ätherschwefels. Salz zu zersetzen, neutralisirt mit kohlens. Baryt und verdampft das Filtrat zur Trockne. Durch Zersetzen des Rückstandes mit zweifach-kohlens. Kali, Verdampfen des Filtrats und Behandeln der Salzmasse mit heissem Alkohol erhält man reines isäthions. Kali, $C_2H_5KS\Theta_4$. — Aus der Isäthionsäure bildet sich die entsprechende zweibasische (mit der Aethionsäure isomere) Oxyäthylendisulfonsäure, nach der Gleichung :



Man erwärmt trockenes isäthions. Kali mit etwa 3 Th. stark rauchender Schwefelsäure etwa 2 Stunden lang im Wasserbade, neutralisirt die verdünnte Lösung mit gepul-

Schweflige Säure
 $H(S\Theta_2, \Theta H)$

Schwefelsäure
 $H\Theta(S\Theta_2, \Theta H)$

andenten. Die von Warlitz (S. 556) beschriebene ätherschweflige Säure hat nach Graebe die der Formel $H, S\Theta_2, \Theta C_2H_5$ entsprechende Constitution. Für die Säure $C_2H_5, S\Theta_2H$ schlägt Derselbe die Bezeichnung *Aethensulfosäure* vor; die Säure $C_2H_5(S\Theta_2H)_2$ ist dann *Aethendisulfosäure*. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 64; Chem. Centr. 1868, 81. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 196; Zeitschr. Chem. 1867, 592; Chem. Centr. 1868, 234; Bull. soc. chim. [2] IX, 472; Ann. ch. phys. [4] XIII, 477.

vertem Witherit und zersetzt den Salzrückstand mit kohlen. Kali. Das in Wasser aber nicht in Alkohol lösliche Kalisalz, $\text{C}_2\text{H}_4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, krystallisirt beim Verdampfen in büschelförmig gruppirten Nadeln, welche erst oberhalb 300° sich zersetzen. Das Barytsalz, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_7$, krystallisirt dem Kalisalz ähnlich und ist ebenfalls in Wasser leichtlöslich und in Alkohol unlöslich. Das Silbersalz ist sehr leicht zersetzbar. Die aus dem Kalisalz durch Zersetzen mit der theoretischen Menge von Schwefelsäure und Ausziehen des eingetrockneten Gemisches mit absolutem Alkohol erhaltene freie Oxyäthylendisulfonsäure ist ein dickflüssiges, nicht krystallisirbares Liquidum.

Trockenes Aethylen wird nach E. Baumstark (1) von Schwefelsäureoxychlorür (2) unter starker Wärmentwicklung und Bildung von Salzsäure absorbirt; unterstützt man zuletzt die Einwirkung durch Erwärmen auf 88° , so bleibt ein braunes dickes Oel, das nach einiger Zeit erstarrt und bei der Behandlung mit Wasser die Anhydride der Isäthionsäure und einer neuen Säure, so wie diese Säuren selbst liefert. Das *Isäthionsäureanhydrid*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_3$, bildet weisse, oberhalb 240° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser in Isäthionsäure übergehen. Das neue Anhydrid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$, bildet zu einer faserigen zähen Masse eintrocknende Flocken, die oberhalb 140° ohne zu schmelzen sich zersetzen. Die diesem Anhydrid entsprechende Säure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$, ist ein beim Stehen krystallinisch werdender Syrup; das Ammoniaksalz, $\text{C}_2\text{H}_7(\text{NH}_4)\text{S}_2\text{O}_6$, und das Barytsalz, $\text{C}_2\text{H}_7\text{BaS}_2\text{O}_6$, krystallisiren in Nadeln. — Beim anhaltenden Einleiten von Aethylen in abgekühltes Schwefelsäureoxychlorür entsteht ein bernsteingelbes, penetrant riechendes, nicht destillirbares Oel; es zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure, Salzsäure,

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 566; Bull. soc. chim. [2] IX, 221. —

(2) Jahresber. f. 1866, 285.

Chloräthyl und ein nach Senföl riechendes Oel, $C_2H_5SO_2Cl$, von dem Siedepunkt 154° . Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich dieses Oel in Schwefelsäure, Salzsäure und Chloräthyl, mit absolutem Alkohol entsteht auch Aethylschwefelsäure und Aether. An der Luft verliert es nach und nach den penetranten Geruch und es bilden sich zwei Schichten, deren untere neben Schwefelsäure auch Chlor enthält, die obere ist ein dickflüssiges nicht destillirbares Oel, $C_4H_{10}SO_2$, welches mit Wasser bei 100° in Isäthionsäure übergeht. Mit trockenem Ammoniak verwandelt sich das Oel $C_2H_5SO_2Cl$ in eine feste Masse, die neben Salmiak eine zerfließliche, in großen Tafeln krystallisirende Verbindung, $C_2H_7NSO_2$, enthält. Diese letztere entwickelt mit Kali Ammoniak und Aethylamin, unter gleichzeitiger Bildung von äthions. Salz.

Aethyl-
isäthion-
säure.

Löst man, nach J. Y. Buchanan (1), eine verdünnte Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol auf Chloräthylschwefelsäurechlorid, $C_2H_4ClSO_2, Cl$, einwirken, bis die Flüssigkeit eine alkalische Reaction angenommen hat, so setzen sich aus der noch heiß vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirten Flüssigkeit weißse, zerfließliche, in kaltem absolutem Alkohol wenig lösliche Krystalle ab, welche aus äthylisäthions. Natron, $C_2\left\{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ C_2H_5O \end{smallmatrix} \right. . SO_2 . ONa$, bestehen. —

Beim Erhitzen dieses Salzes mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° bildet sich, neben Jodäthyl, eine Säure, von der noch festzustellen bleibt, ob sie Isäthion- oder Aethylschwefelsäure ist.

Aethylen-,
Propylen- u.
Amylen-
Platin-
chlorür.

K. Birnbaum (2) hat das Zeise'sche Kaliumäthylenplatinchlorür von Neuem analysirt und auch die entspre-

(1) Compt. rend. LXV, 417; Bull. soc. chim. [2] VIII, 437; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 378; Zeitschr. Chem. 1867, 700; Chem. Centr. 1868, 187. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 67; Zeitschr. Chem. 1867, 388, 518; Chem. Centr. 1868, 680; J. pr. Chem. CIV, 381; Bull. soc. chim. [2] VIII, 339; IX, 63; Ann. ch. phys. [4] XIV, 452.

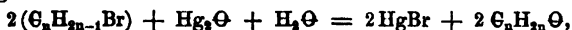
Aethylen-,
Propylen-
u. Amylen-
Platin-
chlorür.

chenden Verbindungen des Propylens und Amylens dargestellt. Aethylengas wird von einer Lösung von Platinchlorür in concentrirter Salzsäure beim Schütteln oder unter dem Druck einer etwa 6 Zoll hohen Quecksilbersäule zu einer anfänglich weinrothen, dann braunrothen, eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers absetzenden Flüssigkeit absorbirt, aus welcher nach dem Zusatz von Chlorkalium beim Verdampfen über Aetzkalk und Schwefelsäure zuerst rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür, dann citronengelbe Krystalle von *Kaliumäthylenplatinchlorür*, C_2H_4 , PtCl_2 , $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1), anschießen. Die Bildung dieser Salze aus den Alkoholen läßt sich durch die Gleichung $\text{PtCl}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HCl}$ ausdrücken. — Mit Propylen erhält man nach dem gleichen Verfahren das in gelben tafelförmigen Krystallen anschießende *Kaliumpropylenplatinchlorür*, C_3H_6 , PtCl_2 , $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. — Amylen wirkt auf eine Lösung von Platinchlorür in wässriger Salzsäure nicht ein; in weingeistiger Lösung bildet sich zwar eine Verbindung, aber die auf Zusatz von Chlorkalium entstehenden Krystalle sind sehr leicht zersetzbar. Kocht man dagegen eine Lösung von Platinchlorid in Amylalkohol längere Zeit und schüttelt dann die braune Flüssigkeit mit Chlorkalium, so scheidet sich aus der wässrigen Schichte *Kaliumamylenplatinchlorür*, C_5H_{10} , PtCl_2 , $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, als krystallinische Masse ab, die aus warmem Wasser in gelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen anschießt. Unter dem Mikroskop zeigt diese Verbindung dieselbe Form wie das Aethylensalz; sie wird aber beim längeren Kochen der wässrigen Lösung in Amylen, Platinchlorür und Chlorkalium zersetzt. — Kocht man eine Lösung von Platinchlorid in Methylalkohol, so bildet sich zwar Platinchlorür, aber keine entsprechende Methylenverbindung.

(1) Vgl. die Analyse dieses Salzes von Griefs und Martius (Jahresber. f. 1861, 648).

Bromäthylen,
-propylen u.
-amylen.

Nach E. Linnemann (1) werden die einfach gebromten Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-1}Br$ durch mehrstündiges Erhitzen mit essigs. Quecksilberoxyd, Eisessig und Wasser sämmtlich unter Bildung von Bromquecksilber und theilweiser Reduction des essigs. Quecksilbers zu Oxydulsalz oder Metall zersetzt (2). *Monobromäthylen*, C_2H_3Br , liefert bei diesem Oxydationsproceß neben braungefärbten Substanzen nur Essigsäure (zuerst Aldehyd), deren Bildung durch die quantitative Bestimmung der ursprünglich und zuletzt vorhandenen Menge festgestellt wurde, aber weder Aceton noch einen anderen neutralen ätherartigen Körper (vgl. S. 563). *Monobrompropylen*, C_3H_5Br , bildet bei gleicher Behandlung ebenfalls Essigsäure und, wie Linnemann schon früher angegeben hatte (3), Acetou, dieses aber nur in geringer Menge (bei einem Versuch wurden aus 8 Grm. Brompropylen 0,40 Grm. Aceton und 5,40 Grm. Essigsäure erhalten). *Monobromamylen*, C_5H_9Br , giebt kleine Mengen eines zwischen 90 und 100° siedenden, mit saurem schweflgs. Natron nicht verbindbaren Ketons von der Zusammensetzung des Propions, C_3H_7O , wider Erwarten aber weder Baldriansäure noch Propionsäure neben Essigsäure, sondern nur die letztere, vielleicht mit Spuren einer kohlenstoffreicheren Säure. Linnemann nimmt auf Grund dieser Thatsachen an, daß alle einfach gebromten Homologen des Äthylens durch essigs. Quecksilberoxyd, wenn auch nur zu einem kleinen Theil, in Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt verwandelt werden, nach der allgemeinen Gleichung:



(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 347; J. pr. Chem. CIII, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 57; Chem. Centr. 1868, 350; Ann. ch. phys. [4] XIII, 499; Bull. soc. chim. [2] IX, 477. — (2) Das Erhitzen geschah in geschlossenen Röhren im Wasserbade. Beispielsweise wurden je 10 Grm. Monobrompropylen mit 40 Grm. Quecksilberoxyd, 65,7 Grm. Essigsäure und 20 Grm. Wasser behandelt, nachdem das Quecksilberoxyd unter Erwärmen zuerst in der Säure gelöst war. — (3) Jahresber. f. 1866, 308.

und daß sich die gebromten Kohlenwasserstoffe als die Bromäthylen, -propylen u. -amylen. Bromüre der Ketone betrachten lassen.

Beim Erhitzen von Bromvinyl (Monobromäthylen) mit essigs. Quecksilberoxyd auf 100° bildet sich, nach C. Saytzeff und Glinsky (1), neben Essigsäure eine Verbindung von Aldehyd mit Quecksilberbromür, $C_2H_4O + 2Hg_2Br$, nach der Gleichung :

Brom- vinyl	Aldehyd-Brom- quecksilber	Essig- säure
----------------	------------------------------	-----------------

$2 C_2H_3Br + 4 C_2H_4HgO_2 + 4 H_2O = C_2H_4O, 2 Hg_2Br + 5 C_2H_4O_2 + H_2O.$

Das Aldehydbromquecksilber scheidet sich bei der Reaction als weißer amorpher Niederschlag aus, der an der Luft unter Freiwerden von Aldehyd braun wird. — In unterchloriger Säure löst sich das Bromvinyl bei guter Abkühlung unter Bildung eines in Wasser sehr leicht löslichen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Products, welches vielleicht aus einem Gemisch von gechlortem und gebromtem Aldehyd besteht. Mit Chlorvinyl und unterchloriger Säure entstand einfach-gechlorter Aldehyd, C_2H_3ClO , als neutrale, öltartige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche an der Luft in Chloressigsäure überging.

Butlerow (2) empfiehlt, nach Versuchen von H. Lohmann, die nachstehenden Modificationen des bisweilen versagenden Carius'schen Verfahrens (3) zur Darstellung des Glycolchlorhydrins (Aethylenoxychlorids). Glasballons von 30 oder mehr Liter Inhalt werden über Wasser mit Aethylen gefüllt. Zur Bereitung der unterchlorigen Säure verwendet man frisch gefälltes, nicht getrocknetes Quecksilberoxyd, dessen Wasser-, bezw. Oxydgehalt durch einen vorläufigen Versuch ermittelt ist (10 Th. des durch Absetzenlassen erhaltenen feuchten Gemenges enthalten etwa 4 Th. Oxyd). Auf jedes Liter Aethylen werden 4 Grm. Glycolchlorhydrin.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 675; Bull. soc. chim. [2] IX, 474. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 40; Zeitschr. Chem. 1867, 368; Chem. Centr. 1868, 656; Bull. soc. chim. [2] VIII, 269. — (3) Jahresber. f. 1863, 490.

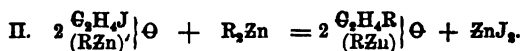
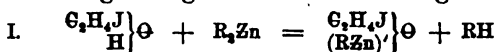
(trocken berechnet) Quecksilberoxyd mit so viel Eis und Wasser gemengt, daß auf 1 Th. Oxyd 15 Th. Wasser kommen, und in diese in Eiswasser stehende Mischung im Dunkeln und unter fortwährendem Umschütteln langsam Chlor eingeleitet, bis das Oxyd nahezu verschwunden ist. Man fügt nun noch halb so viel Quecksilberoxyd zu, als anfänglich genommen wurde, und gießt das Ganze rasch in die mit Aethylen gefüllten, gut verschließbaren Ballons. Nach 70 bis 80 stündigem Stehen im Dunkeln verdünnt man die Mischung mit Wasser, filtrirt, fügt eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefl. Natron zu, bis der Ueberschuß von unterchloriger Säure zerstört ist und destillirt dann, so lange das Destillat noch einen süßen Geschmack zeigt. Durch Sättigen mit Kochsalz, Schütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren wird das Glycolchlorhydrin aus dem Destillat abgeschieden. Aus 1 Liter Aethylen erhält man so 1 Grm. (etwa $\frac{1}{3}$ der theoretischen Menge) an rohem Product.

Glycoljod-
hydrin.

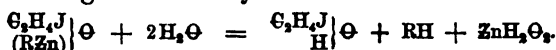
Glycoljodhydrin (Aethylenoxyjodid), $C_2H_5J\Theta$, erhält man nach A. Butlerow und M. Ossokin (1), wenn man das Chlorhydrin, $C_2H_5Cl\Theta$, mit einem großen Ueberschuß an feingepulvertem Jodkalium 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Bringt man nun die Masse mit gerade so viel Wasser zusammen, als zur Lösung der Salze erforderlich ist, so scheidet sich ein schweres, von freiem Jod schwarz gefärbtes Oel ab, welches nach dem Waschen mit kohlens. oder schwefl. Alkali und Trocknen über entwässertem Glaubersalz der Destillation im luftleeren Raum unterworfen wird, wo zuerst Wasser, dann reines Aethylenjodhydrin übergeht. Es ist ein schweres, nicht unzersetzt flüchtiges Liquidum, welches in Wasser ziemlich löslich ist und aus der Lösung durch kohlens. Kali ziemlich vollständig aus-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 257; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 680; Chem. Centr. 1868, 742; Bull. soc. chim. [2] IX, 468; vorläuf. Anz. Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 42; Zeitschr. Chem. 1867, 369; Chem. Centr. 1868, 463; Bull. soc. chim. [2] VIII, 207.

geschieden wird; es riecht eigenthümlich, an Jodmethylen Glycoljod-
hydrin. erinnernd und schmeckt brennend süß. Bei der Einwirkung von Zinkmethyl oder -äthyl treten die durch die nachstehenden Gleichungen angedeuteten Umsetzungen ein :



Die der ersten Gleichung entsprechende Reactionsphase ist sehr heftig und wird am besten unter einer Schicht Benzol bewirkt. Das starre weiße Product entwickelt mit Wasser Gas und regenerirt Jodhydrin :



Das unter besonderen Bedingungen sich bildende Product der zweiten Reaction liefert beim Zersetzen mit Wasser eine alkoholische Flüssigkeit, die bei Anwendung von Zinkmethyl den Alkohol $\text{C}_3\text{H}_8\Theta$ (Pseudopropylalkohol), bei Anwendung von Zinkäthyl den Alkohol $\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta$ (Pseudobutylalkohol, Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol) enthält.

Nach R. Rieth (1) bildet sich bei der partiellen Verbrennung des Leuchtgases in einer Bunsen'schen Lampe eine reichliche Menge von Acetylen. Acetylen. Hängt man über eine solche Lampe, die man durch allmähliges Zudrehen der Gasleitung und — nach erfolgtem Zurückschlagen der Flamme — durch gänzliches Aufdrehen des Hahns in den Zustand der größten Acetylenbildung versetzt hat, einen Glastrichter auf und leitet dann die sich entwickelnden Gase mittelst eines Aspirators durch mehrere Flaschen mit ammoniakalischer Silberlösung, so gelingt es, in 12 Stunden etwa 100 Grm. Acetylen Silber darzustellen. Ein besonderer Versuch ergab, daß namentlich das Aethylen bei seiner Verbrennung unter den obigen Bedingungen viel Acetylen liefert. Läßt man das sich bildende Gas in einem Glas-

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 598; Bull. soc. chim. [2] IX, 64; Phil. Mag. [4] XXXIV, 508.

ballon sich ansammeln, so erhält man bei nachherigem Zusatz einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür sogleich einen braunen Niederschlag von Acetylenkupfer.

Propyl- und
Propylenver-
bindungen.
Propyl-
alkohol.

D. Mendelejeff (1) zweifelt an der Existenz des normalen Propylalkohols, sofern ein von Chancel selbst als Gährungspropylalkohol erhaltenes Präparat nach der Entwässerung durch Aetzkalk bei der fractionirten Destillation lediglich in Aethylalkohol und wenig Amylalkohol zerfiel.

Diisopropyl
und Amyl-
isopropyl.

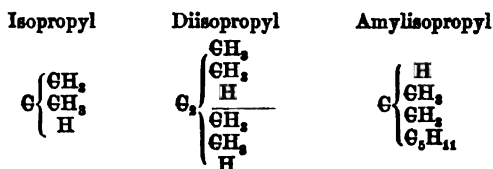
Isopropyljodid wird, nach C. Schorlemmer (2), von Natrium weder in der Kälte noch beim Erwärmen merkbar angegriffen, setzt man aber wasser- und alkoholfreien Aether zu, so tritt sehr bald Zersetzung ein, indem (neben Propylen und Propylwasserstoff) ein flüssiger Kohlenwasserstoff, das *Diisopropyl* entsteht. Zur Darstellung des letzteren übergießt man Isopropyljodid, welchem die nöthige Menge Natrium zugefügt ist, in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr mit reinem Aether und erwärmt gelinde, wenn die Reaction sich verlangsamt, so lange noch Gase entweichen. Man destillirt nun die rückständige Flüssigkeit im Oelbade, entfernt aus dem Destillat Aether und unzersetzt Jodid durch fractionirte Destillation und reinigt den zwischen 50 und 70° übergehenden, hauptsächlich aus Diisopropyl bestehenden Antheil durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, Rectificiren, Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, so lange sich noch Jod ausscheidet, und schließliche Destillation über Kalium. Das so gewonnene Diisopropyl, C_6H_{14} , ist eine farblose bewegliche, wie Hexylwasserstoff riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 58° und dem spec. Gew. 0,6769 bei 10°, 0,6701 bei 17°,5 und 0,6569 bei 29°. Durch Chlor wird es in der Kälte

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 25; Bull. soc. chim. [2] X, 44. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 184; Zeitschr. Chem. 1867, 1, 75; J. pr. Chem. CIV, 43; Chem. Centr. 1868, 657; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 34; Bull. soc. chim. [2] X, 129; Ann. ch. phys. [4] XIV, 458.

leicht angegriffen, unter Bildung von *Monochlordiisopropyl*, $C_6H_{13}Cl$, welches leicht in gröfserer Menge gewonnen werden kann, wenn man den Chlorstrom nach einiger Zeit unterbricht und den abdestillirten Kohlenwasserstoff von Neuem mit Chlor behandelt. Es ist eine farblose, wie Hexylchlorid riechende Flüssigkeit, von dem Siedep. 122° und dem spec. Gew. 0,8943 bei 14° , 0,8874 bei 22° und 0,8759 bei 34° . — Behandelt man Diisopropyl bei Gegenwart von Jod mit Chlor, so bildet sich keine Spur des eben beschriebenen Chlorids; nach kurzer Einwirkung des Chlors liefert es *Dichlordiisopropyl*, $C_6H_{13}Cl_2$, welches bei der Destillation in kleinen weissen (durch Abpressen oder Destillation mit Wasser zu reinigenden) Krystallen übergeht. Es riecht stark nach Campher, löst sich leicht in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich rasch an der Luft, sublimirt in einer offenen Röhre ohne zu schmelzen und schmilzt in verschlossenem Gefäfs gegen 160° . Bei längerer Behandlung mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure wird das Diisopropyl zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. — *Amylisopropyl*, C_8H_{18} , bildet sich — neben Propylen, wahrscheinlich Propylwasserstoff, Diisopropyl und Diamyl — bei der Einwirkung von Natrium auf ein mit reinem Aether versetztes Gemisch von Jodamyl und Jodisopropyl. In ähnlicher Weise wie der vorhergehende Kohlenwasserstoff gereinigt bildet das Amylisopropyl eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 109 bis 110° und dem spec. Gew. 0,6980 bei $16^\circ,5$ oder 0,6712 bei 49° . Die völlige Uebereinstimmung dieser Eigenschaften mit denen des Dibutyls deutet auf die Identität beider Kohlenwasserstoffe. Bei der Behandlung des Amylisopropyls mit Chlor in der Kälte entsteht als erstes Product *Monochloramylisopropyl*, $C_8H_{17}Cl$, eine farblose, schwach nach Orangen riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 165° und dem spec. Gew. 0,8834 bei $10^\circ,5$, und 0,8617 bei 36° . Sie hat die gröfste Aehnlichkeit mit dem bei 172° siedenden Oxychlorid. — Läfst man Chlor

bei Gegenwart von Jod auf Amylisopropyl einwirken, so bildet sich ein Gemisch verschiedener Substitutionsproducte, darunter, wie es scheint, vorzugsweise die eben beschriebene Verbindung $C_8H_{17}Cl$. — Bei der Oxydation mit Chromsäure bilden sich aus dem Amylisopropyl ebenfalls nur Kohlensäure und Essigsäure. — Von dem Isopropyl ausgehend stellt Schorlemmer für die beschriebenen Kohlenwasserstoffe die nachstehenden Formeln auf :



Propylen.

Butlerow (1) fand bei einer vergleichenden Untersuchung des einerseits aus Jodallyl und Jodwasserstoff, andererseits aus Amylalkohol erhaltenen Propylen, daß beide

Gase — denen wahrscheinlich die Formel $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{cases}$ zukomme

— als identisch zu betrachten sind. Sie werden beide von concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodisopropyl absorbirt und zeigen auch bei der Behandlung mit unterchloriger Säure dasselbe Verhalten. Dem aus Amylalkohol dargestellten Propylen ist jedoch etwas Butylen, $C_4(CH_3)_2$ (und wahrscheinlich auch Amylen) beige-mengt, sofern aus demselben bei der Einwirkung von Jodwasserstoff neben Jodisopropyl auch Jodpseudobutyl sich bildet, welches letztere sich dadurch auszeichnet, daß es schon in der Kälte mit Silberoxyd und Wasser unter Bildung von Trimethylcarbinol zerfällt.

Propylen-
bromür.

Von der Ansicht ausgehend, daß das Propylen nach der Formel $CH_3-CH-CH_3$ zusammengesetzt sei, versuch-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 271; Zeitschr. Chem. 1867, 682; Bull. soc. chim. [2] IX, 470.

ten C. Friedel und A. Ladenburg (1), durch Erhitzen von Methylchloracetol, $\text{CH}_3\text{-GCl}_2\text{-CH}_3$, mit Natrium auf 130 bis 150° ein isomeres Propylen von der Formel $\text{CH}_3\text{-G-CH}_3$ darzustellen. Das sich hierbei bildende Gas gab indessen mit Brom ein Bromür, welches alle Eigenschaften (Siedep. 141 bis 143°) des gewöhnlichen Propylenbromürs hatte. Durch Behandlung von Aceton mit Chlorbromphosphor, PCl_2Br , bildete sich dagegen eine Bromverbindung von dem Siedep. 113 bis 116° und dem spec. Gew. 1,8149 bei 0°. Dieselbe löste sich bei 160° nach und nach in Wasser, unter Bildung einer in Wasser löslichen, nach Aceton riechenden Flüssigkeit, und mit benzoës. Silber auf 100° erhitzt entstand, neben viel Benzoësäure, ein Körper, der in derselben Form krystallisirte, wie der von Oppenheim (vgl. S. 570) aus der Jodwasserstoffverbindung des gechlorten Propylens erhaltene.

A. Oppenheim (2) hat das schon im Jahresbericht f. 1866, 520 erwähnte verschiedene Verhalten des Chlorallyls und Chlorpropylens (einfach-gechlorten Propylens) weiter verfolgt. 1) Chlorpropylen zerfällt mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Salzsäure und einer (den Rest C_3H_4 enthaltenden) Sulfosäure, welche letztere bei der Destillation mit Wasser Aceton liefert. Ganz analog verhält sich Chloramyl, Glycolchlorhydrin und Chlorbenzyl gegen Schwefelsäure. — Chlorallyl verbindet sich dagegen, unter theilweiser Verkohlung, mit der Schwefelsäure und das mit Wasser verdünnte Product liefert bei der Destillation im Wasserbade etwas Propylenchlorür, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, (welches durch Vereinigung des Chlorallyls mit der aus der Zersetzung eines anderen Theils hervorgegangenen Salz-

Chlorallyl
und Chlor-
propylen.

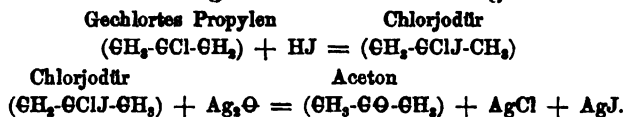
(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 146; Zeitschr. Chem. 1868, 47. —
(2) Compt. rend. LXV, 354, 408; Bull. soc. chim. [2] X, 128; Berl. acad. Ber. 1867, 464, 505; J. pr. Chem. CII, 388; CIV, 288; Chem. Centr. 1867, 1041; Zeitschr. Chem. 1867, 696.

Chlorallyl
und Chlor-
propylen.

säure entstanden ist) (1), und bei weiterer Destillation (durch kohlenf. Kali aus dem Destillat abscheidbares) *Propylglycolchlorhydrin*, C_3H_7ClO (Siedep. 126 bis 128°) (2). Diese Bildungsweise entscheidet von den beiden möglichen Formeln des Propylchlorhydrins: $(CH_3-CHCl-CH_2HO)$ oder $(CH_3-CH_2HO-CH_2Cl)$ für die letztere, denn welches auch die Constitution des Chlorallyls sei, so ist doch das Chlor mit einem der äusseren und nicht mit dem mittleren Kohlenstoffatom verbunden. — 2) In Berührung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht das Chlorallyl unter Wärmeentwicklung und Freiwerden von Jod und Salzsäure in Isopropyljodür, C_3H_7J (Siedep. 88 bis 92°) über. Das gechlorte Propylen verbindet sich dagegen bei 100° leicht mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zu einem wenig gefärbten schweren Oel, welches sich bei der Destillation, selbst im leeren Raum, zersetzt. Der unter dem Druck von 1 Centim. zwischen 110 und 130° übergehende Antheil entsprach der Formel C_3H_5Cl, HJ . Eine gechlorte Essigsäureverbindung liess sich aus diesem Körper weder durch Erhitzen mit essigs. Kali noch mit essigs. Silber erhalten; im ersteren Fall enthielt das Product noch Jod, im zweiten war mit dem Jod auch Chlor ausgetreten. Mit benzoës. Silber entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine mit dem zweifach-benzoës. Propylen isomere Verbindung, welche aus Aether in schiefen rectangulären Octaëdern krystallisirt und mit Wasser in Benzoësäure und eine nach Aceton riechende lösliche Flüssigkeit zerfällt. Ebenso entsteht Aceton, wenn man das Chlorjodür mit feuchtem Silberoxyd erwärmt. Das Jod ist demnach wie auch das

- (1) Gebromtes Aethylen vereinigt sich dagegen (nach einer noch nicht publicirten Beobachtung Reboul's) mit Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Aethylenbromür (Monobromäthylbromür) und nicht von Bromäthylen, woraus sich eine weitere Verschiedenheit der Verbindungen $C_nH_{2n-1}Cl$ und ihrer Isomeren aus der Allylreihe ergibt. — (2) Jahresber. f. 1860, 447.

Chlor mit dem mittleren Kohlenstoffatom verbunden und die Reactionen erfolgen nach den Gleichungen :



Chlorallyl
und Chlor-
propylen.

In der Benzoëssäureverbindung sind das Chlor und das Jod durch 2 Mol. des Restes $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ersetzt, so daß sich dieser Körper als eine Verbindung von Aceton mit Benzoëssäureanhydrid betrachten läßt. Oppenheim bezeichnet das (dem Friedel'schen Methylchloracetol entsprechende) Chlorjodür als *Methyljodchloracetol* und die daraus erhaltene Benzoëssäureverbindung als *Methylbenzacetol*. Von dem von Simpson (1) mittelst Propylen und Chlorjod erhaltenen Chlorjodpropylen (spec. Gew. 1,932) unterscheidet sich das Methyljodchloracetol (spec. Gew. 1,824 bei 0°) auch durch sein Verhalten gegen Silberoxyd. 3) Eine weitere Verschiedenheit des gechlorten Propylens und Chlorallyls ergibt sich aus dem Verhalten beider gegen Brom. Nach Friedel (2) wird das bei 170° siedende Monochlorpropylenbromür, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}$, durch alkoholische Kalilösung unter Austreten von 1 Mol. Bromwasserstoff in Monochlorbrompropylen, $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$, verwandelt. Erhitzt man dieses letztere längere Zeit mit einem Ueberschuß von essigs. Kali und Alkohol, so bildet sich Propargyläther, $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$, der durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung leicht zu erkennen ist. Mit salpeters. Silber allein giebt dieser Aether einen weißen krystallinischen Niederschlag. — Chlorallyl bildet dagegen mit Brom unter lebhafter Reaction *Bromchlorallyl*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}$, als farblose, bei 195° siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Einwirkung von Kali sich kein reines gebromtes Chlorallyl darstellen läßt; mit einem Ueberschuß von alkoholischer Kalilösung verwandelt es sich in Propargyläther. — Wasserstoffhyperoxyd verbindet sich weder mit gechlortem Propylen noch mit Chlorallyl.

(1) Jahresber. f. 1863, 494. — (2) Jahresber. f. 1859, 338.

Allyl-,
Glyceryl-
und
Propargyl-
verbindun-
gen.
Methylallyl.

A. Wurtz (1) hat im weiteren Verfolg Seiner früheren synthetischen Versuche (2) über das (mit Amylen isomere) Aethylallyl, C_2H_5 , C_3H_5 , auch das *Methylallyl* dargestellt. Er überzeugte sich vorerst, daß beim Erhitzen von Zinkäthyl mit gebromtem Propylen oder mit Bromäthyl auf 100° keine Einwirkung stattfindet. Eben sowenig wirkt Zinkmethyl bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° auf Jodallyl ein; erhitzt man jedoch das Gemisch von Zinkmethyl und Jodallyl unter Zusatz von etwas Natrium in sehr starken Röhren auf 120° , so tritt eine heftige Reaction ein und der festgewordene (bald geschwärzte, bald farblos gebliebene) stark abgekühlte Röhreninhalt entwickelt dann einen sehr stüchtigen Kohlenwasserstoff, der nach der Condensation mit Jodwasserstoff eine gegen 115° siedende Verbindung von der Formel C_4H_8 , HJ, bildet. Es ergibt sich hieraus, daß bei der Einwirkung von Jodallyl auf Natriummethyl ein mit dem Butylen identischer oder isomerer Kohlenwasserstoff entsteht. Eine größere Menge dieses Kohlenwasserstoffs erhält man durch Erhitzen eines (mit 2 Vol. wasserfreien Aethers verdünnten) Gemisches von Jodmethyl und Jodallyl mit Natrium auf 100° . Nach mehrstündiger Einwirkung werden die gut abgekühlten Kolben geöffnet, rasch mit einer auf -12° abgekühlten Vorlage verbunden und dann gelinde erwärmt. Die übergegangene ätherische Flüssigkeit wird in der Kälte mit Brom gesättigt, zur Wegnahme des überschüssigen Broms mit Kali geschüttelt und dann, nach dem Verjagen des Aethers, das bromhaltige Product im luftverdünnten Raum der Destillation unterworfen. Wird die Destillation unterbrochen, wenn das Thermometer bei einem Druck von 10 Centim. Quecksilberhöhe 100° zeigt, so besteht der beim Erkalten fest

(1) Compt. rend. LXIV, 1088; Bull. soc. chim. [2] VIII, 265; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 284; Zeitschr. Chem. 1867, 429; Chem. Centr. 1868, 223; J. pr. Chem. CIV, 244; Phil. Mag. [2] XXXIV, 509.
— (2) Jahresber. f. 1863, 492.

werdende Rückstand aus Diallyltetrabromür; der übergegangene Antheil liefert bei der fractionirten Destillation in dem zwischen 155 und 166° siedenden Antheil eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Butylenbromürs, $C_4H_8Br_2$. Dieselbe reizt die Augen, siedet unter 0,7549 M. Druck bei 156 bis 159° und hat das spec. Gew. 1,8299 bis 1,8119 bei 0°. Durch Natrium wird diese Bromverbindung bei 100° ziemlich rasch unter Bildung einer weißen trockenen Masse zersetzt. Beim Oeffnen der auf -12° erkalteten Röhren entweicht nach und nach ein Gas, welches bei guter Abkühlung zu einer zwischen -4 und +8° siedenden Flüssigkeit condensirt werden kann. Diese bildet mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung C_4H_8, HJ , die auch das spec. Gew. (1,643) und den Siedep. (116-118°) des jodwasserstoffs. Butylens hat. Gleichwohl hält Wurtz es noch nicht für erwiesen, daß das auf dem angegebenen Wege synthetisch erzeugte Methylallyl identisch mit dem Butylen aus dem Butylalkohol sei, da letzteres einen merklich höheren Siedepunkt hat, als das Methylallyl.

Methylallyl.

W. Crookes (1) so wie J. H. Gladstone (2) machten Mittheilung über krystallisirtes Glycerin, welches sich beim Transport einer größeren Quantität von Deutschland nach England in der Winterkälte gebildet hatte. Die sehr feste, in kleineren Mengen rasch schmelzende Krystallmasse zeigte während des Schmelzens constant die Temperatur von 7°,2. In größeren Mengen sieht das feste Glycerin wie eine Masse von Candiszucker aus; die einzelnen (wie chemisch-reines Glycerin sich verhaltenden) Krystalle, wie es scheint Octaëder, sind zuweilen so groß wie eine kleine Erbse, glänzend, stark lichtbrechend und knirschen zwischen den Zähnen. Nach vollkommenem

Glycerin.

(1) Chem. News XV, 26; Zeitschr. Chem. 1867, 70; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVII, 574. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 384; Chem. Centr. 1867, 927; Bull. soc. chim. [2] VII, 428.

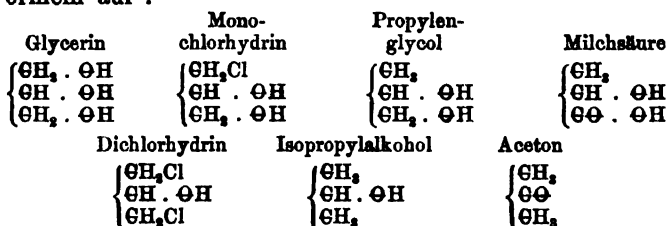
Schmelzen erstarrten sie selbst bei -18° nicht mehr. — Auch Sarg (1) beobachtete die Krystallisationsfähigkeit des Glycerins.

Arsenigs.
Glycerin.

Arsenigs. Glycerin, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{O}_3$, bildet sich nach H. Schiff (2) beim Erhitzen von 19 Th. Glycerin mit 20 Th. arseniger Säure. Die vom Glycerinüberschuss durch Behandlung mit Aceton befreite Verbindung ist fettähnlich, durchsichtig und bernsteinfarbig; sie schmilzt gegen 50° , ist bei 70° syrupartig und zersetzt sich oberhalb 250° unter Bildung von Arsenwasserstoff und anderer flüchtiger Arsenverbindungen. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Glycerin; die wässrige Lösung enthält bald Glycerin und arsenige Säure.

Dichlor-
hydrin.

H. L. Buff (3) hat, wie früher schon Lourenço (4), nachgewiesen, daß aus dem Monochlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$, durch Einwirkung von Natriumamalgam Propylenglycol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, gebildet wird, welches durch Oxydation in gewöhnliche Milchsäure übergeht. — Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Dichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$, in alkoholfreiem nicht entwässertem Aether entsteht Isopropylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, aus welchem durch Oxydation mittelst Chromsäure Aceton erhalten wird. Von diesen Reactionen ausgehend stellt Buff die nachstehenden Formeln auf :



(1) Zeitschr. Chem. 1867, 70. — (2) Bull. soc. chim. [2] VIII, 99; vgl. Jahresber. f. 1861, 667. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 247; Zeitschr. Chem. 1868, 124; Chem. Centr. 1868, 221; Bull. soc. chim. [2] X, 123; Sill. Am. J. [2] XLV, 256. — (4) Jahresber. f. 1861, 654.

Taucht man, nach A. Baeyer (1), einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in einen Ballon, welcher einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Propargyläther, $C_3H_3(C_2H_5)O$, enthält, so bilden sich durch Addition der Salzsäure dicke weisse, wie Salmiakdämpfe aussehende Nebel der schwerer flüchtigen Verbindung $C_3H_4Cl(C_2H_5)O$. Die Erscheinung lässt sich als Vorlesungsversuch benutzen, um die Aehnlichkeit ungesättigter Kohlenstoffverbindungen mit dem Ammoniak darzuthun.

Propargyl-
äther.

Butlerow (2) hat über einige Derivate des tertiären Pseudobutylalkohols (Trimethylcarbinols) Mittheilung gemacht. Man erhält diesen Alkohol (3) durch Eintropfen von 100 Grm. Chloracetyl in 250 Grm. gut abgekühltes Zinkmethyl und Vermischen des (nach mehrtägigem Stehen in kaltem Wasser krystallinisch gewordenen) Products mit Wasser, so lange noch eine Trübung erfolgt. Aus der von einem in Wasser unlöslichen Oel durch ein genähtes Filter getrennten Flüssigkeit wird nun das Trimethylcarbinol durch kohlen. Kali abgeschieden, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und destillirt. Man erhält so bei Anwendung der oben angegebenen Gewichtsverhältnisse etwa 75 Grm. des leicht erstarrenden und bisweilen in grossen durchsichtigen Krystallen anschliessenden tertiären Alkohols. — Tertiäres Pseudobutyljodür (Trimethylcarbinyljodür), $C_4H_9J = C(CH_3)_3J$, bildet sich sehr leicht beim Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in gut abgekühltes Trimethylcarbinol, oder auch, wiewohl weniger vollständig, beim Schütteln des letzteren mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Das mit Aetzkali oder zweifachschwefligs. Alkali entfärbte und über Chlorcalcium getrocknete Jodür ist ein schweres, in Wasser unlösliches, ähnlich

Butyl- und
Butylenver-
bindungen.
Pseudobutyl-
alkohol.
(Trimethyl-
carbinol.)

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 326; Zeitschr. Chem. 1867, 448. —
(2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 1; Zeitschr. Chem. 1867, 361; Chem.
Centr. 1868, 353; Bull. soc. chim. [2] VIII, 186. — (3) Vgl. Jahresber.
f. 1864, 496.

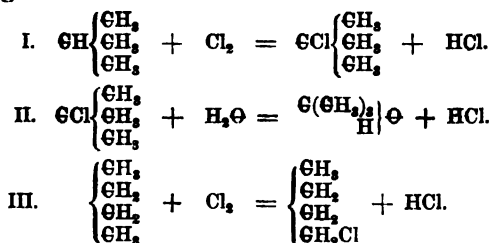
Pseudobutyl-
alkohol.
(Trimethyl-
carbinol.)

dem Steinöl riechendes Liquidum; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 98 bis 99°. Mit einer Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist zerfällt es sehr leicht in Butylen und Jodwasserstoff, bei Gegenwart von Wasser bildet sich hierbei viel Trimethylcarbinol und nur wenig Butylen. Mit trockenem Silberoxyd zersetzt es sich explosionsartig, mit feuchtem verwandelt es sich in Trimethylcarbinol und wenig Butylen. — *Essigs. tertiäres Pseudobutyl* (essigs. Trimethylcarbinyll), $C_6H_{12}O_2 = C_2H_5(C_4H_9)O_2$, erhält man leicht durch Vermischen von Trimethylcarbinylljodür mit gepulvertem, vorher mit starker Essigsäure angefeuchtetem essigs. Silber. Nach beendigter Einwirkung wird das Product abdestillirt und nach der Rectification über etwas essigs. Silber mit wenig Wasser vermischt, wo sich der über Chlorcalcium zu trocknende Aether als leichte Oelschicht abscheidet. Er riecht aromatisch, an Essigsäure und Münze erinnernd, löst sich in viel Wasser, siedet gegen 96° und zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Trimethylcarbinol und essigs. Baryt. Läßt man Chloracetyl auf Trimethylcarbinol einwirken, so bildet sich neben essigs. Trimethylcarbinyll auch tertiäres Pseudobutylchlorür (Trimethylcarbinyllchlorür). — Von den zwei theoretisch möglichen isomeren Kohlenwasserstoffen C_4H_{10} gehört der eine, das Diäthyl = $\begin{Bmatrix} CH_3 & (CH_3) \\ & | \\ CH_3 & (CH_3) \end{Bmatrix}$, wie Schöyen (1) gezeigt hat, der Butylreihe an, der andere, das *Trimethylformen*, $CH(CH_3)_3$, ist ein Derivat des Trimethylcarbinols und wird nach Butlerow durch Einwirkung von Zink und Wasser auf das tertiäre Pseudobutyljodür erhalten. Leitet man das im Wesentlichen nach der Gleichung $2C_4H_9J + Zn = C_4H_{10} + C_4H_8 + ZnJ_2$ entstehende Gasgemenge durch Brom, so wird etwa die Hälfte absorbiert und der nicht absorbierte Theil ist, nach der Behand-

(1) Jahresber. f. 1864, 234.

lung mit Aetzkali, reines Trimethylformen. Es wird durch Druck weit weniger leicht als das Diäthyl zu einer Flüssigkeit verdichtet und eben so verflüssigt es sich (bei 747 Millim. Druck) erst bei -17° , das Diäthyl dagegen (unter dem Druck von 765 Millim.) schon bei $+1^{\circ}$. Brom wirkt bei Tageslicht etwas rascher auf Trimethylformen als auf Diäthyl ein, indem mit beiden Gasen ein öartiges, höhere Bromderivate enthaltendes Product entsteht; mit $\frac{9}{10}$ Vol. Chlor verdichten sich beide Gase im Dunkeln zu öartigen Flüssigkeiten, von welchen nur die aus Trimethylformen gewonnene beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in Trimethylcarbinol übergeht (1). Butlerow giebt hier- nach für die Einwirkung des Chlors auf Trimethylformen und die Umsetzung des Products mit Wasser die Gleichungen I. und II.; für die Einwirkung des Chlors auf Diäthyl die Gleichung III. :

Pseudobutyl-
alkohol.
(Trimethyl-
carbinol.)



(1) Butlerow (Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 33; Zeitschr. Chem. 1867, 367; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268) fand, daß auch das direct mittelst Fünffach - Chlorphosphor aus Trimethylcarbinol dargestellte tertiäre Pseudobutylchlorür beim 24stündigen Erhitzen mit 5 bis 6 Vol. Wasser auf 100° unter Bildung von Salzsäure und Trimethylcarbinol zerfällt. Eben so lieferte Chloräthyl und Chloramyl beim längeren Erhitzen mit Wasser neben Salzsäure die betreffenden Alkohole, aber die Zersetzung erfolgt so langsam und unvollständig, daß dieses Verhalten ein Mittel bietet, Trimethylcarbinol von anderen Alkoholen zu trennen. — Butlerow (Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 30; Zeitschr. Chem. 1867, 367; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268) beobachtete ferner, daß sich bei der Zersetzung eines Chlorbutyls — welches aus käuflichem und wahrscheinlich durch Gährung gebildetem Butylalkohol erhalten war — Trimethylcarbinol bildete, was zu der Annahme führt, daß dieser tertiäre Alkohol sich auch unter den Gährungsproducten finde.

Pseudobutyl-
alkohol.
(Trimethyl-
carbinol.)

Das Substitutionsproduct der Gleichung III. führt zur Bildung des normalen Butylalkohols. — Das wie schon oben erwähnt leicht aus Trimethylcarbinol entstehende Butylen (das Pseudobutylene) ist nach Butlerow's Versuchen verschieden von dem Butylen, welches aus Erythrit oder durch trockene Destillation fetter Oele erhalten wird. Zur Darstellung des Pseudobutylens, $\text{C}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right.$, erwärmt man die

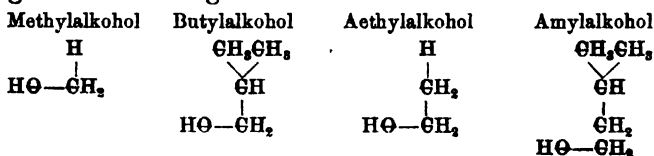
Lösung des tertiären Pseudobutyljodürs mit einem Ueberschuß von alkoholischer Kalilösung und leitet das sich entwickelnde Gas zuerst durch eine abgekühlte Flasche, dann durch einen mit Wasser angefüllten Kugelapparat. In der Flasche verdichtet sich neben Wasser eine öltartige Flüssigkeit, deren unter 70° siedender Antheil sich direct mit Brom verbindet und wahrscheinlich aus Polymeren des Butylens besteht, während der gegen 72° siedende und nicht

mit Brom verbindbare Theil der Aether $\text{C}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right\}\Theta$ zu sein scheint. Das erhaltene Pseudobutylene riecht unangenehm, dem Leuchtgas ähnlich; es verbrennt mit stark leuchtender, rufsender Flamme, wird von concentrirter Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure rasch absorbirt und verdichtet sich bei 15 bis 18° unter dem Druck von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer Flüssigkeit, deren Siedep. unter dem Druck von 752 Millim. bei -7 bis -8° liegt. Durch seine Vereinigung mit Jodwasserstoff entsteht wieder tertiäres Pseudobutylenejodür, während das Butylene aus Erythrit das Jodür des secundären Butylalkohols (Butylenehydrats) liefert. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Pseudobutylene unter Abscheidung einer mit Brom verbindbaren Flüssigkeit, welche wie es scheint aus Polymeren des Butylens besteht; durch eine Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser wird das Gas unter Bildung von Trimethylcarbinol aufgenommen, welches letztere durch Destillation der mit Wasser verdünnten Lösung gewonnen werden kann. Eben so scheiden sich beim Vermischen von

Trimethylcarbinol mit concentrirter Schwefelsäure die Polymeren des Butylens ab und die Lösung des Trimethylcarbinols in mit 2 Vol. Wasser verdünnter Säure entwickelt beim Erwärmen Butylen, welches mit dem aus dem tertiären Pseudobutyljodür erhaltenen identisch ist. — Von der Annahme ausgehend, daß in dem tertiären Pseudobutyljodür, wie dies durch die Formel $\text{CJ}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ausgedrückt ist, das Jod mit dem nicht mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatom vereinigt sei, versuchte Butlerow mit Erfolg die Umwandlung des Pseudobutylens in ein Chlorhydrin $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{GCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5(\text{HO}) \end{smallmatrix} \right\}$ und die des letzteren in den primären Pseudobutylalkohol (Pseudopropylcarbinol) von der Formel $\text{CH} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5(\text{HO}) \end{smallmatrix} \right\}$. Das Pseudobutylen wird durch eine abgekühlte Lösung von unterchloriger Säure (wie sie durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und Eis erhalten wird) langsam absorbirt und die durch zweifach-schweflgs. Natron von der überschüssigen unterchlorigen Säure befreite Lösung liefert nun durch Destillation und Schütteln des verdünnten (von unlöslichen Oeltropfen getrennten und mit salpeters. Natron gesättigten) Destillats mit Aether und Verdunsten des letzteren eine gegen 137° siedende, süßlich brennend schmeckende Flüssigkeit (wahrscheinlich das Chlorhydrin $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClO}$), welche durch Behandlung mit Natriumamalgal in den primären Pseudobutylalkohol umgewandelt wird. Der mittelst kohlen. Kali ölarartig abgeschiedene, der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ entsprechende Alkohol hatte den Siedep. 106 bis 107° so wie den Geruch des Gährungsbutylalkohols; er gab mit Natrium ein in Nadeln krystallisirendes Alkoholat, mit Fünffach-Chlorphosphor ein nach Chloramyl riechendes Chlortür und durch Oxydation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure ölartigen, mit zweifach-schweflgs. Natron verbindbaren Isobuttersäurealdehyd neben isobutters. Pseudopropylcarbinoläther.

Pseudobutyl-
alkohol.
(Trimethyl-
carbinol.)

Der durch Gährung gebildete Butylalkohol liefert nach Erlenmeyer (1) bei der Oxydation nicht die normale Buttersäure, sondern Isobuttersäure; das auf gewöhnliche Weise aus Gährungsamylalkohol gewonnene Amyljodür zerfällt mit alkoholischer Kalilauge bei 100° unter Bildung von Aethylamyläther und Amylen; und das aus Jodbutyl und Cyankalium dargestellte Cyanbutyl (Valeronitril) liefert mit Kali Valeriansäure, welche mit der direct aus dem Gährungsamylalkohol gewonnenen in allen wesentlichen Eigenschaften und in ihren Salzen übereinstimmt. Erlenmeyer folgert hieraus, daß Butyl- und Amylalkohol, wie sie durch Gährung entstehen, nicht die normalen Alkohole sind, sondern zu dem Methyl-, resp. Aethylalkohol in folgender Beziehung stehen :



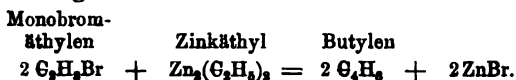
Aethyl-
dimethyl-
carbinol.

In einer Mischung von 1 Mol. Chlorpropionyl und 2 Mol. Zinkmethyl entstehen, nach A. Popoff (2), bald nadelförmige, prismatische Krystalle, ähnlich denjenigen, welche man mit Chloracetyl und Zinkmethyl erhält. Die krystallinische Verbindung liefert durch Zersetzung mit Wasser *Aethyl dimethylcarbinol*, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}\text{O}$, welches durch Destillation und Zusatz von kohlens. Kali abgeschieden, mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schweflgs. Natron geschüttelt und dann mittelst geschmolzenem kohlens. Kali und Aetzbaryt getrocknet wird. Es siedet zwischen 98,5 und 102°, ist auch im Geruch dem Trimethylcarbinol sehr ähnlich, erstarrt jedoch selbst bei -17° nicht, sondern wird bei dieser Temperatur nur dick-

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 337; Zeitschr. Chem. 1867, 117; Chem. Centr. 1868, 361. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 292; Zeitschr. Chem. 1867, 684; Bull. soc. chim. [2] IX, 471.

flüssiger, syrupartig. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure liefert es nur Essigsäure.

E. T. Chapman (1) hat einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Butylens in analoger Weise synthetisch dargestellt, wie Wurtz (2) das Amylen. Leitet man, unter Vermeidung eines Ueberschusses, dampfförmiges Monobromäthylen, C_2H_3Br , zu in einer tubulirten Retorte befindlichem und durch eine Kältemischung kalt gehaltenem Zinkäthyl, so vereinigen sich beide und beim nachherigen gelinden Erwärmen condensirt sich in einer gut abgekühlten U-Röhre eine farblose, bromfreie, zwischen 12 und 14° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,739 bei 0°. Mit Brom gab dieselbe ein bei 158 bis 160° siedendes Bromür, welches an alkoholische Kalilösung eine der Gleichung $C_4H_8Br_2 = C_4H_7Br + BrH$ entsprechende Menge von Brom (36,97 pC.) abgab, unter gleichzeitiger Bildung eines bromhaltigen, auf Wasser schwimmenden Oels. Chapman folgert hieraus, daß bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Zinkäthyl Butylen entstanden sei, nach der Gleichung :



A. Claus (3) beobachtete, daß reiner Amylalkohol bei viermonatlicher Berührung mit (anfänglich durch eine Schicht Wasser getrennter) Salpetersäure von 1,5 sp. Gew. in valerians. Amyl und wenig freie Valeriansäure überging, während die saure Lösung nur Oxalsäure enthielt.

E. Reboul und P. Truchot (4) fanden, wie schon

Butylen.

Amyl- und Amylenverbindungen. Amylalkohol.

Amylen-äthylat.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 28; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 255; Zeitschr. Chem. 1867, 127; Chem. Centr. 1867, 1024. — (2) Jahresber. f. 1862, 407; f. 1863, 492. — (3) Ber. der naturf. Ges. in Freiburg i. Br. 1867, 497; Zeitschr. f. Chem. 1868, 159; J. pr. Chem. CII, 384; Chem. Centr. 1868, 527; Bull. soc. chim. [2] IX, 219. — (4) Compt. rend. LXIV, 1243; Bull. soc. chim. [2] VIII, 350; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 241; Zeitschr. Chem. 1867, 438; Chem. Centr. 1868, 203.

Amylen-
äthylat.

früher Schorlemmer (1), daß das Hexylchlorür (aus Petroleum) bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung neben Hexylen auch Aethylhexyläther, C_2H_5 , C_6H_{13} , Θ (Siedep. 132 bis 134; spec. Gew. 0,776 bei 13°) liefert. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zerfällt derselbe in Aethyl- und Hexylbromür. — Eben so wie das Hexylchlorür verhalten sich das Amyl-, Heptyl-, Octyl- und Decylchlorür gegen alkoholische Kalilauge; neben einem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe bilden sich dabei die gemischten Aether: Aethylamyl-, Aethylheptyl-, Aethyloctyl- und Aethyldecyläther; mit Bromäthyl bildet sich gewöhnlicher Aether und etwas Aethylen. — Die Bromwasserstoffsäure-Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zerfallen endlich, nach Reboul und Truchot, in ganz analoger Weise, indem der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} neben einem Aether entsteht, der mit den eigentlichen gemischten Aethern isomer aber nicht identisch ist. So liefert Bromwasserstoff-Amylen, nach der Zersetzung mit einem Ueberschuß von alkoholischer Kalilauge, auf Wasserzusatz eine leichte Schichte, welche Amylen und eine mit dem Amyläthyläther isomere Aetherart, das *Amylenäthylat*, $C_5H_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ C_2H_5\Theta \end{smallmatrix} \right.$, enthält. Nach der Entfernung von allem Brom durch 12stündiges Erhitzen mit Natrium auf 100° und wiederholte Destillation bildet das letztere eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 102 bis 103° und dem spec. Gew. 0,759 bei 21°. (Der Aethylamyläther siedet bei 112° und hat das kaum verschiedene spec. Gew. 0,764 bei 18°). Beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zerfällt es, nicht wie der Amyläthyläther in Bromäthyl und Bromamyl, sondern in Bromäthyl und bromwasserstoffs. Amylen.

Diamylen.

A. Bauer (2) hat Seine Versuche über die Einwir-

(1) Jahresber. f. 1866, 582. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 393; Bull. soc. chim. [2] VIII, 341.

kung des Chlors auf Amylen (1) auch auf das Diamylen ausgedehnt. Leitet man in reines Diamylen, anfänglich bei -17° , dann bei etwa $+11^{\circ}$ und schließlich bei 140° einen raschen Strom von Chlorgas, so wird die zuerst dunkel gefärbte Flüssigkeit plötzlich farblos und liefert dann, nach dem Waschen mit kalihaltigem Wasser der Destillation unterworfen, *Monochlordiamylenchlorid*, $C_{10}H_{19}Cl$, Cl_2 , als Hauptproduct. Es hat den Siedep. 240 bis 250° , das spec. Gew. $1,1638$ bei 0° und löst sich in Alkohol wie in Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt es in Chlorkalium und in eine angenehm riechende, nach der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ zusammengesetzte Flüssigkeit, welche vielleicht als Monochlorrutylen zu betrachten ist.

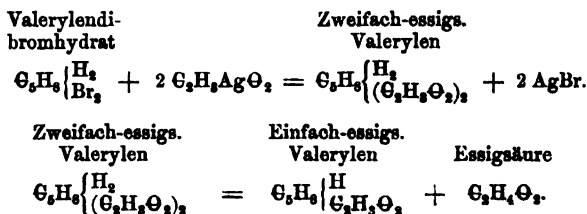
E. Reboul (2) hat im Anschluß an Seine früheren Mittheilungen (3) einige weitere Derivate des Valerylens, C_5H_8 , beschrieben. Dieser Kohlenwasserstoff verbindet sich in der Kälte nur sehr langsam, aber leicht in geschlossenen Gefäßen bei achtstündigem Erhitzen auf 100° mit rauchender Salzsäure unter dunkel violettbrauner Färbung. Das mit alkalischem Wasser gewaschene Product liefert dann bei der fractionirten Destillation neben unverändertem Valerylen das Mono- und Dichlorhydrat desselben; außerdem hat sich durch moleculare Umwandlung eine geringe Menge einer polymeren Modification des Valerylens erzeugt. — Das *Valerylenmonochlorhydrat*, $C_5H_8\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix}\right.$, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, specifisch leichter als dieses und dem Chloramyl ähnlich aber stärker und unangenehmer riechend; es siedet gegen 100° , also um 10° höher als das Amylenchlorhydrat. Das *Valerylen-*

Valerylen.

(1) Jahresber. f. 1866, 530. — (2) Compt. rend. LXIV, 284; Bull. soc. chim. [2] VIII, 190; Instit. 1867, 75; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 321; Zeitschr. Chem. 1867, 173; Chem. Centr. 1868, 51. — (3) Jahresber. f. 1864, 505 f.; f. 1865, 509.

Valerylen.

diclorhydrat, $C_5H_8\left\{\begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}\right.$, ist eine bei 150 bis 152° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und schwerer als dieses. Das (schon beschriebene) Valerylenmonobromhydrat siedet gegen 115°, das Dibromhydrat gegen 180°, unter Verlust von etwas Bromwasserstoff. — Rauchende Jodwasserstoffsäure vereinigt sich beim Schütteln direct mit Valerylen, unter Bildung von zwei Verbindungen, von welchen nur die eine, das *Valerylenmonojodhydrat*, $C_5H_8\left\{\begin{smallmatrix} H \\ J \end{smallmatrix}\right.$, als leicht bewegliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von dem Siedep. 140 bis 142° isolirt wurde. — Erhitzt man Valerylendibromhydrat mit in Aether zertheiltem essigs. Silber 8 Stunden lang auf 100°, so enthält das von Bromsilber, essigs. Silber und Aether befreite Product einfach- und zweifach-essigs. Valerylen, deren Bildung nachstehenden Gleichungen entspricht :



Das *einfach-essigs. Valerylen*, $C_5H_8\left\{\begin{smallmatrix} H \\ C_2H_3O_2 \end{smallmatrix}\right.$, erhält man durch Uebersättigen des zwischen 120 und 145° übergehenden Antheils mit kohlens. Natron und Destilliren der hierbei ungelöst bleibenden Flüssigkeit. Es schwimmt auf Wasser, ist unlöslich darin, riecht angenehm nach Birnenssistenz, aber durchdringender, siedet gegen 153° und zerfällt mit gepulvertem Aetzkali unter Bildung des (dem Amylenhydrat entsprechenden) *Valerylenhydrats*. Dieses ist eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, specifisch leichtere, bei 115 bis 120° siedende Flüssigkeit, in welcher Natrium unter Wasserstoffentwicklung sich zu einer festen Verbindung löst, die durch Wasser unter Rück-

bildung des Pseudoalkohols zersetzt wird. Das *zweifach-* Valerylen.
essigs. Valerylen, $C_5H_8 \left(\begin{smallmatrix} H_2 \\ (C_2H_3O_2)_2 \end{smallmatrix} \right)_2$, ist eine etwas dickliche,
 in Wasser unlösliche, gegen 205° siedende Flüssigkeit.
 Durch Kali wird es unter Bildung von Essigsäure und
 wahrscheinlich von Valerylendihydrat verseift.

Polymere des Valerylens bilden sich, nach einer weiteren Mittheilung Rebooul's (1), bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen. Beim allmäligen und unter Abkühlen bewirkten Vermischen des Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Schwefelsäure scheidet sich eine dunkelviolettrothe Schichte ab, welche durch Waschen mit Wasser und Alkali in ein ziemlich dickflüssiges gelbes Oel übergeht. Die davon getrennte Säure liefert, mit kohlen. Baryt neutralisirt, nur wenig eines hygroscopischen Salzes. Aus dem gelben Oel erhält man durch fractionirte Destillation: 1) *Divalerylenhydrat*, $2 C_5H_8, H_2O$, eine leichtbewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, unlöslich darin, bei 175° bis 177° siedend, von starkem, an Pfeffermünzöl und Terpentinöl erinnerndem Geruch. Diese Verbindung ist vielleicht der Aether des (oben erwähnten) Valerylenmonohydrats. 2) *Trivalerylen*, $C_{15}H_{24} = 3 C_5H_8$, eine bei 265° bis 275° übergehende, öartige, gelbe Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,862 bei 15° . Sie riecht nach Terpentinöl, mit dem sie (wie auch das Valerylen selbst) isomer ist. — In dem über 280° und bis 350° siedenden, immer dickflüssiger werdenden Theil des Products durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Valerylen finden sich, wie auch in dem beim Erkalten zu einer braungelben Masse erstarrenden Rückstand, noch weitere höhere Polymere dieses Kohlenwasserstoffs. Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{3}$ ihres Volums Wasser verdünnt ist, wirkt auf das Valerylen wie die con-

(1) Compt. rend. LXIV, 419; Bull. soc. chim. [2] VIII, 190; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 372; J. pr. Chem. CIV, 242; Zeitschr. Chem. 1867, 174; Chem. Centr. 1868, 53.

centrirte Säure, nur weniger energisch; ist die Säure mit der Hälfte ihres Gewichts oder nahezu dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, so kann man die ganze Menge des Valerylens auf einmal damit behandeln, da die Erhitzung erst nach einiger Zeit bei öfterem Schütteln eintritt. In dem Masse, als die angewendete Säure verdünnter ist, wird das Product reicher an dem Aether $2C_5H_9$, H_2O und an Trivalerylen. Chlorzink bewirkt bei 160 bis 180° dieselbe Veränderung des Valerylens wie die Schwefelsäure.

Furfurinsäurealkohol.

Furfurinsäurealkohol, $C_5H_8O_3$, entsteht nach einer vorläufigen Mittheilung von C. Stalman (1) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Furfurinsäure als zähflüssiges, lichtbraunes, in Wasser unlösliches und bei der Destillation sich zersetzendes Liquidum.

Hexoylen
und
Decenylen.

Reboul und Truchot (2) haben nachgewiesen, dass neben der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2} , eine parallele Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe existirt, deren Constitution durch die Formel $\left. \begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ C_nH_{2n-1} \end{matrix} \right\}$ ausgedrückt ist, welche andeutet, dass sie durch das Zusammentreten zweier identischer Atomgruppen gebildet sind. Da die Zahl der in diesen letzteren Kohlenwasserstoffen enthaltenen Kohlenstoffatome nothwendig eine gerade sein muss, so kann nicht einem jeden Glied der Acetylenreihe eine isomere Verbindung aus der neuen Reihe entsprechen, sondern nur denjenigen Gliedern, in welchen n eine gerade Zahl ist. Beispiele hierfür sind :

Hexoylen	Siedep.	Diallyl	Siedep.
C_6H_{10}	76-80°	$\left. \begin{matrix} C_6H_9 \\ C_6H_9 \end{matrix} \right\}$	59°.
Decenylen		Rutylen	
$C_{10}H_{18}$	165°	$\left. \begin{matrix} C_{10}H_{17} \\ C_{10}H_{17} \end{matrix} \right\}$	150°.

Bezüglich des Hexylens bestätigen Reboul und Truchot

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 47. — (2) Compt. rend. LXV, 73; Bull. soc. chim. [2] VIII, 422; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 246; Zeitschr. Chem. 1867, 514; Chem. Centr. 1868, 206.

die früheren Angaben von Caventou (1). Das Hexylenbromür liefert bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge ein durch fractionirte Destillation trennbares Gemenge von Hexylen und *Monobromhexylen*, $C_6H_{11}Br$ (Siedep. 138° , spec. Gew. 1,17 bei 15°). Aus dem letzteren entsteht bei 12 stündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung auf 150° das *Hexoylen*, als durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,71 bei 13° und dem Siedep. 76 bis 80° . Versetzt man das gut abgekühlte Hexoylen tropfenweise mit Brom, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet, so zeigt die resultirende Flüssigkeit nahezu die Zusammensetzung des *Hexoylendibromids*, $C_6H_{10}Br_2$; mit überschüssigem Brom bildet sich unter beträchtlicher Entwicklung von Bromwasserstoff flüssiges *Hexoylentetrabromid*, $C_6H_{10}Br_4$. Das Hexoylen verhält sich demnach gegen Brom wie das mit ihm homologe Valerylen, und nicht wie das (ein krystallisirtes Tetrabromid bildende) Diallyl. — Daß das von Bauer beschriebene Rutylen mit Diallyl homolog ist, dafür spricht einerseits seine Bildung durch das Austreten von 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem Diamylenbromür, $(C_5H_{10})_2Br_2$, und andererseits die von Reboul und Truchot nachgewiesene Bildung des dem Hexoylen homologen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$. Wenn man Decylen, $C_{10}H_{20}$ — wie es nach dem Verfahren von Pelouze und Cahours (2) durch Zersetzung des Chlordecyls, $C_{10}H_{21}Cl$, mit alkoholischer Kalilösung erhalten wird — mit Brom behandelt, so bildet sich Decylendibromür, $C_{10}H_{20}Br_2$, und dieses liefert (nach vorherigem Erhitzen bis zum Zersetzungspunkt) mit alkoholischer Kalilösung ein durch Wasser ausfällbares Gemenge von Decylen und *Monobromdecylen*, $C_{10}H_{19}Br$. Das letztere ist, nach der Abscheidung durch fractionirte Destillation, eine farblose, allmählig sich bräunende Flüssigkeit von dem spec.

(1) Jahresber. f. 1864, 510. — (2) Jahresber. f. 1863, 529 f.

Gew. 1,109 bei -15° und von dem annähernden Siedep. 215° . Wird es in geschlossenem Gefäß 6 Stunden lang mit 3 Vol. heiß gesättigter alkoholischer Kalilösung auf 180° erhitzt, so entsteht ein Gemenge, welches neben unverändert gebliebenem Monobromdecylen und Aethyldecyläther, C_7H_{16} , $C_{10}H_{18}$, Θ , den als *Decenylen* bezeichneten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ enthält, der durch fractionirte Destillation (schließlich über Natrium) abgeschieden wird. Das Decenylen riecht schwach zwiebelartig, siedet gegen 165° und bildet bei guter Abkühlung mit Brom zuerst das flüssige *Decenylendibromid*, $C_{10}H_{18}Br_2$, welches bei mehrstündiger Berührung mit einem Ueberschuß an Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff in eine dicke schwere Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Br_4$ übergeht.

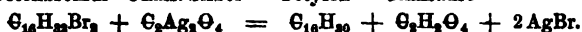
Ceten und
Cetylen.

J. J. Chydenius (1) hat einige Derivate des Cetens, $C_{16}H_{32}$, untersucht. Fügt man Brom tropfenweise zu in Wasser befindlichem Ceten, so bildet sich sehr leicht *Cetebromür*, $C_{16}H_{32}Br_2$, als gelbliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche bei der Destillation, auch im leeren Raum, sich zersetzt. Mit alkoholischer Kalilösung zerfällt es in Bromkalium und *Monobromceten*, $C_{16}H_{31}Br$, eine gelbliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Das Ceten verbindet sich auch direct mit Chlor, jedoch ist es schwierig, Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Leitet man Chlor zu auf Wasser schwimmendem Ceten, so erhält man schließlich einen halbflüssigen Körper, welcher 51,15 pC. Chlor, also auf 1 Mol. Ceten mehr als 6 und weniger als 7 At. Chlor enthält. — Destillirt man das Monobromceten mit Natriumalkoholat oder Kalkhydrat, so bildet sich neben Alkohol oder Wasser ein neuer, dem Acetylen homologer Kohlenwasserstoff, das *Cetylen*, $C_{16}H_{30}$. Dieses ist, durch Destillation über Natrium von

(1) Compt. rend. LXIV, 180; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 267; Zeitschr. Chem. 1867, 152; J. pr. Chem. CI, 282; Chem. Centr. 1868, 59.

allem Brom befreit, eine farblose ölige Flüssigkeit von geringerem spec. Gew. als das des Wassers; es siedet, ohne Zersetzung bei 280 bis 285°, erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether, wird bei -25° wieder flüssig und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mit 1 Mol. Brom verbindet sich das Cetylen zu einer schweren gelben Flüssigkeit, welche durch alkoholische Kalilösung sehr leicht unter Bildung von Bromkalium und einer dunkel gefärbten bromhaltigen Flüssigkeit angegriffen wird. Diese letztere liefert bei vollständiger Entziehung des Broms einen farblosen Kohlenwasserstoff, der zum größeren Theil aus bei 275° siedendem Ceten besteht. — Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Cetenbromür mit oxals. Silber auf 100° erhält man Oxalsäure und Cetylen :

Cetenbromür Oxals. Silber Cetylen Oxalsäure



Erhitzt man das Cetenbromür mit essigs. Silber und Eisessig auf 130 bis 140°, so entsteht neben Bromsilber eine halbflüssige Masse, welche vermuthlich die Essigsäureverbindung des gesuchten Cetenglycols enthält.

Vermischt man, nach J. Wislicenus und W. Moldenhauer (1), eine Lösung von trockenem und (durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aetheralkohol) gereinigtem Cholesterin in Schwefelkohlenstoff mit einer verdünnten Lösung von Brom in demselben Mittel, so tritt unter merklicher Temperaturerhöhung und ohne Bildung von Bromwasserstoff Entfärbung ein und die Lösung hinterläßt dann beim freiwilligen Verdunsten *Cholesterindibromür*, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{OBr}_2$. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Aetheralkohol weisse nadelförmige Krystalle, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol aber leicht in Aether lösen, beim Er-

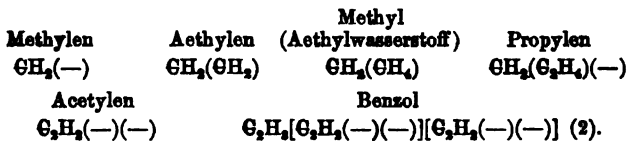
(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 175; Zeitschr. Chem. 1868, 122; Chem. Centr. 1868, 7429; Bull. soc. chim. [2] X, 158.

hitzen unter Verkohlung schmelzen und bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Cholesterin übergehen. Läßt man das Brom in ätherischer Lösung auf Cholesterin einwirken, so bildet sich, wie es scheint, dieselbe Bromverbindung, die aber dann nicht leicht rein erhalten werden kann.

Phenylver-
bindungen
und Ver-
wandtes.

Theorie der
aromatischen
Verbindun-
gen.

M. Berthelot (1) hat Seine im vorjährigen Berichte S. 517 und 546 bereits erwähnte Ansicht über die Constitution der aromatischen Verbindungen ausführlicher dargelegt. Auf Grund Seiner synthetischen Untersuchungen betrachtet Er die Genesis der aromatischen Kohlenwasserstoffe ebenso wie die der Reihe der Fettkörper als auf polymerer Condensation nicht gesättigter Verbindungen beruhend, und denkt sich diese in der Weise erfolgend, daß die im Kerne noch freien Affinitäten durch den Eintritt eines gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs befriedigt werden, *welcher letztere dadurch aber in seinem Sättigungszustande nicht alterirt wird.* Wie sich die Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe von dem Methylen (CH_4 minus H_2) ableiten, indem der fehlende Wasserstoff durch ein gleiches Gasvolum eines anderen Kohlenwasserstoffs (mag dieser gesättigt sein oder nicht) ersetzt wird, so entstehen die aromatischen aus dem Acetylen (C_2H_2 minus H_4), indem Acetylen oder ein Derivat desselben an die Stelle des fehlenden Wasserstoffs tritt. Man hat

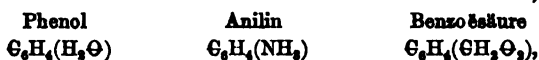


Das Benzol ist daher fähig, diese Lücken theilweise (durch 3Cl_2 oder 3Br_2) oder vollständig (durch Wasserstoff bei

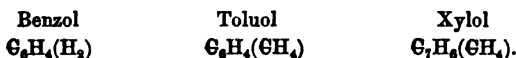
(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 64; Bull. soc. chim. [2] VII, 310. —

(2) Berthelot bezeichnet das Acetylen als der zweiten Ordnung, das Benzol als der vierten Ordnung der unvollständigen Kohlenwasserstoffe angehörend.

dem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280°) auszufüllen. Theorie der aromatischen Verbindungen. Daß dasselbe sich gleichwohl bei vielen Reactionen wie eine gesättigte, dem Methylwasserstoff vergleichbare Verbindung verhält, erklärt Berthelot durch die Annahme, daß die beiden eingetretenen Acetylengruppen eine untergeordnete Rolle spielen und nur ausnahmsweise sich zu sättigen streben. Dieselbe Interpretation gilt für die durch äquivalente Substitution mittelst einer gesättigten Verbindung entstehenden Derivate der Kohlenwasserstoffe, z. B.



welche bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoff ebenfalls Hexylwasserstoff liefern, sowie für die höheren Homologen des Benzols, da die Homologie nach Berthelot auf dem Ersatz von Wasserstoff (H_2) durch ein gleiches Volum Methylwasserstoff beruht. Man hat



Berthelot wendet diese Theorie (welche die Beständigkeit der aromatischen Verbindungen offenbar *nicht* erklärt) auch auf das Styrol, das Naphtalinhydrür, Naphtalin und andere polymere Derivate des Acetylen an. Wir können aber auf diese Entwicklungen, ebenso wie auf eine weitere Abhandlung (1), in welcher derselbe Forscher dasjenige zusammenfaßt, was sich bezüglich der gleichzeitigen Bildung homologer Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation aus Seinen bisherigen Untersuchungen ergeben hat, nur hinweisen.

Berthelot (2) hat ferner die in dem Steinkohlentheer enthaltenen Producte einer genaueren Untersuchung unter- Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 145; Bull. soc. chim. [2] VIII, 306; Chem. Centr. 1868, 398. — (2) Ann. ch. phys. [4] XII, 195; Bull. soc. chim. [2] VIII, 226; im Auszug Compt. rend. LXV, 465, 507; Instit. 1867, 314; J. pharm. [4] VI, 338; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 367, 372; Zeitschr. Chem. 1867, 713; J. pr. Chem. CV, 15; Sill. Am. J. [2] XLIV, 418. — Ferner über die Bestandtheile des rohen Anthracens Bull. soc. chim. [2] VII, 48; Zeitschr. Chem. 1867, 221; Chem. Centr. 1867, 823.

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

worfen und in den schwerer flüchtigen Oelen und dem rohen sogenannten Anthracen eine Reihe von Kohlenwasserstoffen aufgefunden, die z. Th. überhaupt noch nicht bekannt, z. Th. wenigstens nicht im Theer nachgewiesen waren, und von welchen Er in Seiner ersten Mittheilung das Styrol, Cymol, Naphtalinhydrür, Anthracen und dessen höhere Homologe, Acenaphten, Fluoren, Chrysen, Benzerythren und einen nicht benannten neuen Kohlenwasserstoff bespricht.

A. Aus den Theerölen isolirbare Kohlenwasserstoffe. Das Vorkommen und die Nachweisung des *Styrols* wurde schon im vorjährigen Berichte S. 615 angeführt. *Cymol* (1) isolirte Berthelot aus dem in der Nähe von 180° destillirten naphtalinhaltigen Antheil des Theeröls in folgender Weise. Durch fractionirte Destillation wurde zunächst das unter 175° und über 190° Uebergehende getrennt (der flüssige, in der Retorte zurückbleibende und das Naphtalin durchtränkende Antheil wurde dem Destillat zugesetzt), bei der zweiten Fractionirung dann das zwischen 178 und 185° Destillirende gesammelt und das Naphtalin aus diesem Product durch alkoholische Pikrinsäurelösung gefällt. Das aus der alkoholischen Mutterlauge mit ammoniakalischem Wasser abgeschiedene Oel ergab durch öftere Rectification einen zwischen 179 und 180° siedenden Antheil, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{14}$ entsprach und der gegen Salpetersäure und Schwefelsäure das Verhalten der Homologen des Benzols zeigte. Mit dem 80fachen Gewicht gesättigter wässriger Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt lieferte dieser Kohlenwasserstoff als Hauptproduct Decylwasserstoff, $C_{10}H_{22}$, neben wenig eines sehr flüchtigen Hydrürs (Hexylwasserstoff?). Berthelot betrachtet denselben daher ungeachtet des abnormen Siedepunktes (Cumol siedet bei 166°) als wahres Cymol (Tetramethylbenzol), dem

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 515, 560.

vielleicht geringe Mengen des metameren Diäthylbenzols beigemischt sind. *Naphtaldehyd*, $C_{10}H_{10}$, ist in dem zwischen 200 und 220° siedenden Antheil der schweren Oele enthalten und kann aus demselben nach der Behandlung mit alkalischer Lauge und verdünnter Schwefelsäure durch Rectificiren, Abscheiden des Naphtalins mittelst alkoholischer Pikrinsäurelösung, und weitere Behandlung wie oben für das Cymol angegeben isolirt werden. Es besitzt einen starken unangenehmen Geruch, siedet bei 205° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Naphtalin entstehenden überein (vgl. bei Naphtalin). — *Fluoren*. Dieser neue Kohlenwasserstoff bildet sich bei der Zersetzung des Retens durch Wärme, und ist sowohl im rohen Anthracen als in dem schweren Theeröle enthalten, aus welchem letzteren er am leichtesten in folgender Weise dargestellt wird. Man unterwirft das von den ausgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffen getrennte Oel der fractionirten Destillation, um das zwischen 300 und 350° Flüchtige zu isoliren, und rectificirt diesen Antheil, indem man das zwischen 300 und 340° Uebergehende gesondert aufammelt. In der Ruhe scheidet sich daraus ein krystallinischer Körper ab. Man presst denselben aus, destillirt ihn und reinigt die zwischen 300 und 305° destillirende Fraction, die hauptsächlich aus Fluoren nebst einem sauerstoffhaltigen Körper besteht, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol und schließliche Destillation, bei welcher das Fluoren gegen 300° übergeht. Es ist blätterig, weiß mit schöner violetter Fluorescenz. Sein Geruch ist stülisch, durchdringend und den Athmungsorganen beschwerlich. Es schmilzt bei 113° und siedet bei 305° (corr.), sublimirt aber schon im Wasserbade langsam in körnigen Massen. Es ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Alkohol löslich und verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod und Kalium ähnlich wie das Anthracen (S. 597). Löst man es in der Siedehitze in einer

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so krystallisiren beim Verdunsten rothe Nadeln einer Verbindung, die in Theerölen sehr leicht löslich und durch Alkohol leicht zersetzbar ist. Mit Fritzsche's Reagens (S. 603) bildet das Fluoren rhombische gelbbraune Lamellen. Seine Formel wurde noch nicht festgestellt (die Analyse ergab C 98,5 bis 94 pC.; H 6,5 bis 6,2 pC.). *Acenaphten* (Acetylonaphtalin), $C_{12}H_{10} = C_2H_2(C_{10}H_8)$, findet sich in dem zwischen 260 und 340° destillirenden Theil der schweren Theeröle. Man trennt durch fractionirte Destillation das zwischen 270 und 290° Destillirende und überläßt es der Ruhe, wo das Acenaphten in großen durchsichtigen Prismen auskrystallisirt, aus deren Mutterlauge durch nochmalige Destillation und Abkühlung ein weiterer Antheil gewonnen wird. Durch Auflösen der zwischen Papier gepressten Krystalle in dem 10- bis 15fachen Gewicht kochenden Alkohols und sehr langsames Abkühlen wird es gereinigt. Das Acenaphten ist auch in den festen Kohlenwasserstoffen enthalten, welche aus den zwischen 300 und 400° flüchtigen Theerölen allmählig krystallisiren und geht bei der Destillation derselben nebst dem Fluoren zuerst über. Läßt man dieses feste Destillat aus leichtem Theeröl umkrystallisiren, so schießt zuerst das Fluoren an und das Acenaphten concentrirt sich in der Mutterlauge, aus welcher es sich bei vorsichtigem Verdunsten zuletzt abscheidet. Auch kann es aus dem erwähnten festen Gemenge durch Sublimation in einem Kolben, dessen Boden auf 100° erhitzt ist, isolirt werden. Es bildet sich ferner, wenn ein Gemenge von Naphtalindampf und Aethylen durch eine zu lebhaftem Rothglühen erhitzte Porcellanröhre geleitet wird und läßt sich aus dem Producte gewinnen, indem man den zwischen 270 und 300° destillirenden Antheil desselben aus Alkohol umkrystallisirt (1). Das Acenaphten krystallisirt aus der

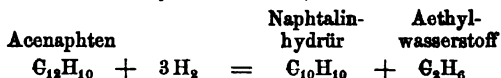
(1) Vgl. ferner Jahresber. f. 1866, 545.

alkoholischen Lösung in farblosen glänzenden nadelförmigen Prismen, die bis zu 0,1 Met. Länge erreichen, aus der Lösung in schweren Theerölen in voluminösen harten und brüchigen Krystallen. Sein Geruch ist dem des Naphtalins ähnlich, aber schwächer. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt etwas über 100° , erstarrt bei 93° und siedet bei 284 bis 285° (corr.). In kochendem Alkohol ist es leicht löslich, scheidet sich aber aus der Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Aus einer Mischung der alkoholischen Lösungen von Acenaphten und Pikrinsäure krystallisirt die Pikrinsäureverbindung, $C_{12}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3O$, rasch in orangegelben Nadeln, aus einer Lösung gleicher Moleküle der beiden Substanzen in kochendem Alkohol in Lamellen. Mit Fritzsche's Reagens verdampft bildet das Acenaphten rothe, theilweise gekrümmte und fächerförmig verästelte Nadeln. In rauchender und in gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich unter Bildung von Acenaphtenschwefelsäure, welche durch kleine Mengen von Salpetersäure grün gefärbt wird und deren Salze sämmtlich leicht löslich sind. Salpetersäure wirkt auf Acenaphten mit Heftigkeit ein. Zerreibt man den Kohlenwasserstoff unter Abkühlung mit der Säure, bis diese gesättigt ist, so erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse von *Dinitroacenaphten*, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, das in Alkohol selbst in der Siedehitze fast unlöslich, in Aether schwer löslich ist, von kochenden leichten Theerölen aber reichlich aufgenommen wird und aus dieser Lösung in braungelben spießigen Nadeln krystallisirt. Die Mutterlauge dieser Krystalle hinterläßt bei freiwilligem Verdunsten zuletzt braune, aus Nadelchen bestehende Körner einer Verbindung von Mono- und Dinitroacenaphten, $C_{12}H_8(NO_2)_2 + C_{12}H_8(NO_2)$. Natrium wirkt auf Acenaphten nicht ein, Kalium bildet unter Entwicklung von Wasserstoff *Acenaphten-Kalium*, $C_{12}H_8K$, als schwarze unlösliche Masse, durch Wasser unter Rückbildung von Acenaphten zersetzbar. Auch Brom reagirt heftig. Wendet man eine ätherische Lösung des Kohlen-

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

wasserstoffs an, welcher man Brom bis zur gelblichen Färbung zusetzt, so bleibt nach dem Verdunsten ein dickliches Oel, in welchem sich wenige blätterige Krystalle, wahrscheinlich von *Monobromacenaphten*, $C_{12}H_9Br$, ausbilden. In dem flüchtigsten Antheil des amerikanischen Petroleums gelöst und unter Abkühlung mit etwas überschüssigem Brom (4 Th. auf 1 Th. Kohlenwasserstoff) versetzt, geht es in das Bromür $C_{12}H_{10}Br_6$ über, das in kleinen Körnern auskrystallisirt, während ein flüssiges Substitutionsproduct gelöst bleibt; durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol wird das Bromür in feinen weissen Nadeln erhalten. Mit Jod bis zu seinem Siedepunkt erhitzt wird das Acenaphten unter Entwicklung von Jodwasserstoff und Bildung einer kohligen Materie zersetzt; bei 100° scheint es durch Jod in eine polymere Verbindung verwandelt zu werden, die nach der Behandlung mit schwefliger Säure und kochendem Alkohol als brauner klebriger, in Alkohol fast unlöslicher Körper zurückbleibt. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wirken in wässriger Lösung nicht auf Acenaphten ein. Mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff auf 100° erhitzt bildet es ein flüssiges, gegen 270° siedendes Hydrür, vielleicht *Acenaphtenhydrür*, $C_{12}H_{12}$, neben der durch das abgeschiedene Jod erzeugten polymeren Modification. Bei 280° bildet es mit 20 Th. wässrigen Jodwasserstoffs als Hauptproducte Naphthalinhydrür und Aethylwasserstoff, nach der Gleichung



und in kleineren Mengen Acenaphtenhydrüre. Mit 80 Th. Jodwasserstoff liefert es bei derselben Temperatur Decylwasserstoff, $C_{10}H_{22}$ (Siedep. gegen 160°), als Hauptproduct; ferner Octylwasserstoff, C_8H_{18} (Siedep. zwischen 115 und 120°); Aethylwasserstoff, Spuren von Hexylwasserstoff und eine bei 360° noch nicht flüchtige Substanz, wahrscheinlich ein Polymeres.

B. In dem bei der Destillation des Steinkohlentheers nach dem Naphtalin übergehenden Gemenge fester Kohlenwasserstoffe, dem sogen. rohen Anthracen, hat Berthelot die folgenden Verbindungen nachgewiesen. — 1) Der flüchtigere, unterhalb 320° destillirende Antheil enthält einen Kohlenwasserstoff, welcher aus der heiss bereiteten alkoholischen Lösung bei der Abkühlung in grossen polygonalen Lamellen mit krummen Kanten krystallisirt, bei 60° zu schmelzen beginnt, aber erst bei 85° vollständig flüssig wird und bei 260° siedet. Er ist in Alkohol und Kohlenwasserstoffen leichter löslich als das Anthracen. Mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung erhitzt bildet er orange-gelbe Nadeln der Pikrinsäureverbindung. Dieser Kohlenwasserstoff (der, wie das Verhalten beim Schmelzen zeigt, nicht vollkommen rein erhalten wurde) lässt sich auch aus dem rohen Naphtalin gewinnen, findet sich aber im Steinkohlentheer überhaupt nur in geringer Menge. — 2) *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$. Zur Darstellung desselben befreit man das rohe Anthracen durch Pressen vom anhängenden Oel, unterwirft es der Destillation, bei welcher man das von 340 bis über 360° Uebergehende gesondert sammelt, destillirt von dieser Fraction alles unter 350° Siedende ab und löst den zum grössten Theil aus Anthracen bestehenden Rückstand in siedendem Theeröl (vom Siedep. 120 bis 150°). Man filtrirt kochend, presst die beim Erkalten erhaltene Krystallisation zur Entfernung des Oels, wiederholt diese Behandlung mehrmals und lässt zuletzt aus Alkohol krystallisiren. Das noch etwas gelblich gefärbte Product wird durch vorsichtige Sublimation in einer Retorte vollkommen rein und weiss erhalten. Es bildet gut ausgebildete rhombische, meist sechseckige Tafeln mit violetter Fluorescenz. Das nicht sublimirte ist gelblich, ohne Fluorescenz und krystallisirt in gekrümmten Blättchen von nicht bestimmbarer Form. Bezüglich seiner Eigenschaften bestätigt Berthelot die Angaben von Anderson (1) und Lim-

(1) Jahresber. f. 1861, 676.

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

pricht (1). Durch Jod wird es schon bei 100° in eine braune jodhaltige Substanz verwandelt; mit Kalium bildet es ein schwarzes Product, das mit den aus Naphtalin und Cumol entstehenden Analogie hat; mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung (vgl. S. 604), mit dem Reagens von Fritzsche (S. 603) violettrosenfarbene Tafeln, oder im nicht vollkommen reinen Zustande blaue Lamellen (2). Mit 20 Th. wässrigem Jodwasserstoff auf 280° erhitzt liefert es als Hauptproduct Toluol, ferner eine Spur Benzol und kleine Mengen eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, der *Anthracenhydrür*, $C_{14}H_{14}$, zu sein scheint. Mit dem 100fachen Gewicht der Säure erhitzt bildet es Tetradecylhydrür, $C_{14}H_{30}$ (Siedep. 240°), als Hauptproduct, Heptylhydrür, C_7H_{16} (Siedep. 95°), in geringer Menge und einen öligen, über 360° flüchtigen Körper von der wahr-

(1) Jahresber. f. 1866, 592. — Auch den Schmelzpunkt des Anthracens nimmt Berthelot wie Anderson bei 213°, den Erstarrungspunkt bei 210° liegend an, ohne diese Zahlen als genau zu betrachten. Er macht (Ann. ch. phys. [4] XII, 198) auf die Schwierigkeit aufmerksam, welche die Bestimmung des Schmelzpunktes bei fetten, wachsartigen und harzigen Körpern überhaupt darbietet, sofern bei diesen Substanzen die Ueberschmelzung eine normale und regelmäßige Erscheinung ist, und die Temperatur, welche das Thermometer in der erstarrenden Masse angiebt, häufig den wahren Schmelzpunkt nicht erreicht, besonders dann, wenn kleine Mengen der Substanz zur Bestimmung dienen. Bei Anthracen und harzigen Körpern ist der Schmelzpunkt überdies nicht unveränderlich, sondern (ähnlich wie bei Schwefel) mit dem Zustand, welchen die Substanz durch vorhergehendes Schmelzen, stärkeres Erhitzen, rasche oder langsame Abkühlung angenommen hat, variirend. Man erhält daher bei einer zweiten Bestimmung des Schmelzpunktes mit schon geschmolzen gewesenem Anthracen meistens ein abweichendes Resultat. — (2) Fritzsche, welcher (N. Petersb. acad. Bull. XII, 152; Zeitschr. Chem. 1868, 57; Chem. Centr. 1868, 60; Bull. soc. chim. [2] VIII, 195) diese blaue Verbindung mit dem von Berthelot dargestellten nicht ganz reinen Kohlenwasserstoff ebenfalls erhielt, betrachtet auf Grund derselben Berthelot's Anthracen als ganz verschieden von seinem Körper $C_{14}H_{10}$ (vgl. S. 601). Berthelot fand aber (Bull. soc. chim. [2] VIII, 225), daß derselbe Kohlenwasserstoff nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol mit Fritzsche's Reagens die normale violettrothe Verbindung gab.

scheinlichen Formel $C_{28}H_{58}$. — Nach einer weiteren Mittheilung von Berthelot bildet sich Anthracen auch bei der Zersetzung des Acetyls durch Wärme [durch die Einwirkung des Benzols auf Styrol (1)] und krystallisirt aus dem bei 360° destillirenden Antheil des Productes. Dieses, sowie das synthetisch dargestellte Anthracen überhaupt (2), stimmt nach Berthelot in allen Eigenschaften vollkommen mit dem im Theer enthaltenen, von Anderson und Fritzsche (von Diesem als Körper $C_{14}H_{10}$) beschriebenen überein. — 3) Der schwerer flüchtige Antheil von der Destillation des rohen Anthracens enthält mehrere Kohlenwasserstoffe, welche dem Anthracen in ihrem Verhalten ähnlich sind, von demselben aber durch niedrigeren Schmelzpunkt (190 bis 195°) und größere Löslichkeit abweichen. Berthelot betrachtet dieselben als die höheren, zwischen dem Anthracen und dem Reten ($C_{18}H_{18}$) liegenden Homologen (das von Dumas und Laurent beschriebene Paranaftalin oder Anthracen hält Berthelot für ein ähnliches Gemenge); Reten konnte aus dem rohen Anthracen nicht isolirt werden (3). — 4) *Chrysen* (4) und *Benzerythren* (5) sind im letzten Antheil des Destillats und im Destillationsrückstand enthalten. Noch reichlicher finden sich dieselben in dem rothgelben Product, welches bei der trockenen Destillation des trockenen Tannenholztheers (*brai sec*) zuletzt übergeht. — Berthelot vermüthet ferner im Theer noch ein zweites *Naphtalinhydrür*, $C_{10}H_{12}$, so wie *Acenaphtenhydrür*, $C_{12}H_{12}$.

(1) Jahresber. f. 1866, 545. — (2) Ebendasselbst, 542, 548, 547, 592. — (3) Dafs die höheren Homologen des Anthracens leichter schmelzbar und leichter löslich sind als dieses, hält Berthelot für eine Eigenthümlichkeit der Reihe. Er constatirte durch einen besonderen Versuch, dafs auch das Reten (Schmelzp. 95°), welches Er als das vierte Glied betrachtet, löslicher ist als Anthracen. Aus einer (bei 170° schmelzenden) Mischung von 4 Th. Anthracen und 1 Th. Reten ging nach dem Auflösen in kochendem Alkohol fast alles Anthracen in die erste Krystallisation über. — (4) Jahresber. f. 1866, 541, 542, 544. — (5) Ebendasselbst, 541.

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

(Siedep. zwischen 250 und 270°), und *Anthracenhydrür*, $C_{14}H_{14}$ (Siedep. gegen 285°); im reinen Zustand wurden aber diese Verbindungen nicht isolirt. — Derselbe Forscher (1) hat ferner die Bildungsweise der in dem Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffe besprochen. Methylwasserstoff, Aethylen und Benzol betrachtet Er als die primitiven Producte, aus welchen alle anderen durch Spaltungsvorgänge oder durch Synthese, entweder aus den freien Kohlenwasserstoffen (so das Styrol, Naphtalin, Anthracen u. a.), oder aus den nascirenden (Toluol und höhere Homologe; vgl. bei Toluol) entstehen. Bezüglich der sauerstoffhaltigen und stickstoffhaltigen Verbindungen giebt Er vorläufig nur an, daß Phenol sich bei der Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Essigsäure auf Benzol nicht in merklicher Menge bildet und daß eine Mischung von Benzoldampf und Ammoniak, durch eine rothglühende Porcellanröhre geleitet, zwar kleine Mengen von Anilin liefert, der größte Theil des Benzols sich aber wie bei dem Erhitzen für sich zersetzt.

Nach Berthelot (2) besitzen die aromatischen Kohlenwasserstoffe eben so wie das Terpentinöl, aber in geringerem Grade, das Vermögen Indigo zu entfärben. Am stärksten ist diese Eigenschaft bei dem Toluol ausgesprochen, am schwächsten bei Benzol; Naphtalin zeigt sie nicht.

J. Fritzsche (3) berichtet in einer vorläufigen Mittheilung über einige Resultate, die Er bei fortgesetzten Untersuchungen über die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, insbesondere den Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{10}$ (4) erhalten hat. In reinem Zustande stellte

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 81; Bull. soc. chim. [2] VII, 113; Zeitschr. Chem. 1867, 379; Chem. Centr. 1867, 883. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 109. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. XI, 385; im Auszug Compt. rend. LXIV, 1035; Instit. 1867, 170; Bull. soc. chim. [2] VIII, 191; J. pr. Chem. CI, 331; Zeitschr. Chem. 1867, 289; Chem. Centr. 1867, 449. — (4) Jahresber. f. 1857, 457.

Er diesen Körper dar durch Auflösen des Rohproductes in heißem Steinkohlentheeröl und wiederholtes Umkrystallisiren des jedesmal zuerst sich abscheidenden schwerer schmelzbaren Antheils, bis die unten angegebenen Krystallisationserscheinungen eintraten. Die hartnäckig anhaftende, von Chrysogen herrührende gelbe Färbung wird durch kurzes Aussetzen an das Sonnenlicht beseitigt. Zweckmäfsig ist es, den Kohlenwasserstoff zuletzt noch mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung auszukochen, um eine mögliche Beimengung eines leichter löslichen Körpers von noch höherem Schmelzpunkt zu entfernen. So gereinigt schmilzt dieser Kohlenwasserstoff, den Fritzsche vorläufig nicht benennt und nicht als Anthracen betrachtet (1), annähernd gegen 207°. Er krystallisirt aus seinen Lösungen in gut ausgebildeten, regelmäfsigen, vier- oder sechsseitigen Tafeln mit schöner violetter Fluorescenz, bei langsamem Erkalten gröfserer Mengen der durch Chrysogen noch gelb gefärbten alkoholischen Lösung in bestimmbaren Krystallen, welche nach v. Kokscharoff's Messungen dem monoklinometrischen System angehören und die Combination $OP \cdot \infty P \cdot + P \cdot + 2P \infty$ zeigen, mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,422 : 1 : 1,878. Die leichte Krystallisirbarkeit ist für den Körper $C_{14}H_{10}$ charakteristisch. Einige Tropfen der ätherischen Lösung hinterlassen bei dem Verdunsten auf einer Glasplatte einen durchsichtigen Fleck, der unter dem Mikroskop vollkommen krystallinisch erscheint. Ein anderer, dem genannten sehr nahe stehender und denselben begleitender Kohlenwasserstoff scheidet sich dagegen aus der alkoholischen Lösung in gewundenen Blättern aus und bleibt bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung als nicht krystallinischer wulstiger Rand zurück. Durch längere Einwir-

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

(1) und dessen Identität mit dem von Anderson (Jahresber. f. 1861, 676), Limpricht (Jahresber. f. 1866, 592) und Berthelot (dieser Bericht S. 597) beschriebenen Anthracen ihm zweifelhaft erscheint.

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

kung des Lichtes werden diese beiden Kohlenwasserstoffe modificirt. Der Körper $C_{14}H_{10}$ geht dadurch in eine Substanz über, die sich in mikroskopischen Kryställchen (flachen Prismen oder sechseitigen Tafeln) ausscheidet, in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen wird und schwieriger schmilzt als die ursprüngliche Verbindung, in welche sie aber durch bloßes Schmelzen wieder zurückverwandelt wird. Aehnlich verhält sich der aus dem erwähnten Kohlenwasserstoff entstehende Parakörper, der sich in blätterigen Massen ausscheidet. Bei der Reinigung ist auf diese eigenthümliche Lichtwirkung zu achten. — Zerreibt man den Körper $C_{14}H_{10}$ mit Eisessig zum dünnen Taig und setzt man tropfenweise Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 hinzu, so löst er sich bei guter Abkühlung allmählig ohne Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein gelber harziger Körper gefällt wird. Der Ruhe überlassen erfüllt sich diese Flüssigkeit dagegen unter schwacher Gasentwicklung mit krystallinischen Producten; wird sie erwärmt, so giebt sie schon bei 50 bis 60° rothe Dämpfe aus und scheidet verschiedene, mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens variirende Producte aus, von welchen Fritzsche vorläufig die folgenden erwähnt. 1) Ein farbloser, in monoklinometrischen Krystallen anschließender, in Alkohol und Benzol löslicher Körper, der in der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Basen einen gelben Niederschlag bildet und durch anhaltendes Kochen mit Essigsäure zersetzt wird. 2) Eine in großen farblosen Prismen krystallisirende Substanz, deren alkoholische Lösung durch Basen unter Bildung einer Säure tief orangeroth gefärbt wird, und in deren mit Benzol bereiteter Lösung Ammoniak einen braunrothen amorphen Niederschlag erzeugt. 3) Ein Nitroproduct, das sich aus der gelben Flüssigkeit sowohl in der Kälte als nach dem Erhitzen in undeutlichen bräunlichen Kryställchen abscheidet, aber immer nur in geringer Menge entsteht. Fritzsche erhielt diese Substanz

nicht in ganz reinem Zustande und hat sie daher auch nicht genauer untersucht. Sie ist sehr schwer löslich, wird nur von Benzol leichter aufgenommen und aus dieser Lösung durch Alkohol in gekrümmten bandartigen Blättern ausgeschieden. Sie widersteht einer Temperatur von 200° und verhält sich im Allgemeinen sehr indifferent, bildet aber mit allen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers (das Naphtalin ausgenommen), wie auch mit dem Reten, Chrysen und Idrialin charakteristische krystallisirbare Verbindungen und wird dadurch für dieselben zu einem werthvollen Reagens. Bringt man einige Kryställchen des Körpers $C_{14}H_{10}$ mit einem Tropfen der Lösung dieses Nitroproductes in Benzol auf eine Glasplatte, so beobachtet man unter dem Mikroskop sogleich die Bildung schöner violetter Rhomben. Die Verbindung zerfällt bei 170 bis 180° , indem der Körper $C_{14}H_{10}$ sich verflüchtigt und das Nitroproduct unverändert zurückbleibt. Auch zersetzt sie sich beim Auflösen in Benzol (aus welchem zuerst das Nitroproduct krystallisirt) und bei der Behandlung mit einer Mischung von Essigsäure und Salpetersäure, welche nur den Kohlenwasserstoff auflöst. Der oben erwähnte, dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ nahestehende und denselben begleitende, aber durch niedrigeren (bei 190 bis 195° liegenden) Schmelzpunkt abweichende Körper giebt mit dem neuen Reagens eine dunklere, rothbraune, in Tafeln oder Prismen krystallisirende Verbindung. Die den beiden Kohlenwasserstoffen entsprechenden Parakörper verbinden sich dagegen nicht mit dem Nitroproduct. Mit Hülfe dieses neuen Reagens hat Fritzsche noch vier andere feste Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer unterschieden, von welchen der eine eine grasgrüne, der zweite eine ziegelrothe Verbindung giebt (diese beiden schmelzen gegen 190°), der dritte gegen 235° schmelzende mit dem Reagens tief-schwarzblaue tetragonale Blättchen bildet, und der vierte, der ebenfalls eine gefärbte Verbindung liefert, schon gegen 100° schmilzt.

Kohlen-
wasserstoffe
des Stein-
kohlentheers.

Verhalten der
Kohlen-
wasserstoffe
zu Pikrin-
säure.

Berthelot (1) hat gezeigt, daß die Pikrinsäure, wie Fritzsche (2) schon gefunden hatte, ein werthvolles Hilfsmittel zur Unterscheidung und Characterisirung einiger Kohlenwasserstoffe abgibt, wenn man sie unter gleichbleibenden Bedingungen anwendet. Er empfiehlt zu diesem Zweck eine bei 20 bis 30° gesättigte Lösung von Pikrinsäure in gewöhnlichem Alkohol zu benutzen und diese Lösung entweder 1) der kalt gesättigten alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs zuzusetzen, oder 2) mit der heißen alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs zu mischen, oder 3) den Kohlenwasserstoff unter Erhitzen in der Pikrinsäurelösung aufzulösen. Die folgenden Kohlenwasserstoffe geben unter diesen Bedingungen Verbindungen. *Naphtalin*. Es ist der einzige feste Kohlenwasserstoff, dessen kalt gesättigte alkoholische Lösung durch Pikrinsäure gefällt wird. Die Verbindung bildet zarte sternförmig gruppirte gelbe Nadeln und ist in Alkohol leicht löslich. *Reten* bildet nach 2) oder 3) ähnliche orangegelbe Nadeln. *Anthracen* ebenso rubinrothe Nadeln, die noch leichter löslich sind als die vorhergehenden; die rothe alkoholische Lösung wird schon durch Zusatz von wenig Alkohol entfärbt. Andere im rohen Anthracen enthaltene Kohlenwasserstoffe geben dieselbe Reaction, die dem Anthracen und seinen Homologen eigenthümlich zu sein scheint. Auch der im rohen Anthracen enthaltene krystallisirbare, bei 260° siedende Kohlenwasserstoff (vgl. S. 597) bildet, in der alkoholischen Pikrinsäurelösung in der Siedehitze gelöst, eine in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung. *Chrysen* giebt einen körnigen gelben Niederschlag, der nur nach 3) erhalten wird und aus mikroskopischen Nadeln besteht, die zu Schuppen vereinigt sind. Bei Gegenwart von Benzerythren gehen die Schuppen in braune kugelige Aggregate

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 80; Zeitschr. Chem. 1867, 211; Chem. Centr. 1867, 817; Zeitschr. anal. Chem. VI, 448. — (2) Jahresber. f. 1857, 456; f. 1862, 420.

von Nadeln über. *Benzerythren* scheidet, mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung gekocht, beim Erkalten braungelbe Flocken ab. Die Formen dieser Verbindungen sind bei mikroskopischer Beobachtung für die einzelnen Kohlenwasserstoffe charakteristisch und von der zuweilen ausgeschiedenen Pikrinsäure leicht zu unterscheiden; sie lassen sich auch mit Gemengen, da diese mit Ausnahme des Chrysens und Benzerythrens die Verbindungen der Bestandtheile geben, noch erhalten. Benzol und dessen Homologe, Diphenyl, die Camphene, die Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} werden aus ihrer alkoholischen Lösung durch Pikrinsäure nicht abgeschieden. — Berthelot erörtert noch an einigen Beispielen wie Gemenge von Kohlenwasserstoffen durch Anwendung von Pikrinsäure zerlegt werden können. Selbst bei Gemischen solcher Kohlenwasserstoffe, die sämmtlich mit Pikrinsäure verbindbar sind, läßt sich die Scheidung noch durch fractionirte Fällung erreichen.

C. M. Warren und F. H. Storer (1) haben das Kohlenwasserstoffe des Rangoon-Petroleum. Rangoon-Petroleum von Burmah, über dessen Bestandtheile Angaben von Warren de la Rue und H. Müller (2) schon vorliegen, ebenfalls der Untersuchung unterworfen. Das rohe Petroleum war eine gelblich-grüne, butterartige, bei 30 bis 33° schmelzende Masse von dem spec. Gew. 0,875 bei 29°. Bei der Destillation in einer kupfernen Retorte gingen zwischen 150 bis 300° etwa 30 pC. des rohen Oels über, aus welchem durch fractionirte Destillation die nachstehenden Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. 1) *Rutylen*, $C_{10}H_{20}$, von dem Siedepunkt 172 bis 173° (corr. 175°,8), dem spec. Gew. 0,323 bei 0° und der Dampfdr. 4,84 (gef. 5,08); 2) eine kleine Menge eines bei 182 bis 183° (corr. 187°,4) siedenden Kohlenwasserstoffs, C_nH_{2n} , von dem spec.

(1) Memoirs of the American Academy (new Series), IX, 208; J. pr. Chem. CII, 441; Chem. Centr. 1868, 840; Bull. soc. chim. [2] IX, 326. — (2) Jahresber. f. 1856, 606.

Gew. 0,8356 bei 0°; 3) *Margarylen*, $C_{11}H_{22}$, von dem Siedepunkt 189 bis 190° (corr. 195°,9), dem spec. Gew. 0,8398 bei 0° und der Dampfdichte 5,32 (gef. 5,47); 4) *Laurylen*, $C_{12}H_{24}$, von dem Siedepunkt 200 bis 214° (corr. 208,3 bis 219°,5), dem spec. Gew. 0,8654 bis 0,8453 bei 0° und der Dampfdichte 5,809 (gef. 5,98 bis 6,05); 5) *Cocinylen*, $C_{13}H_{26}$, von dem Siedep. 230 bis 231° (corr. 232°,7), dem sp. Gew. 0,8445 bei 0° und der Dampfd. 6,29 (gef. 6,42); 6) *Naphthalin*, $C_{10}H_8$, welches sich in der Winterkälte aus dem bei 280° siedenden, als Laurylen bezeichneten Kohlenwasserstoff in reichlicher Menge abschied. — In dem flüchtigeren, zwischen 98 und 170° siedenden Antheil vermuthen Warren und Storer nach einer Reihe von Analysen die Anwesenheit von Oenanthyl- und Caprylwasserstoff, Pelargylen, C_9H_{18} , sowie auch die von Warren de la Rue und H. Müller nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Kohlen-
wasserstoffe
aus
Menhadenöl.

Dieselben Chemiker (1) untersuchten auch die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche sich bei der trockenen Destillation einer aus Menhaden-Oel (von *Alosa menhaden*, einer Hädingsart) bereiteten und mit überschüssigem Kalk gemengten Kalkseife bilden. Aus dem durch Rectification im Wasserdampfstrom und dann mittelst Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Product der trockenen Destillation wurden die folgenden Kohlenwasserstoffe durch oft wiederholte Fractionirung isolirt :

	Siedepunkt der Fraction	Betrag im rohen Oel
Amylen, C_5H_{10}	35-37°	0,8 pC.
Amylwasserstoff, C_5H_{12}	37-41°	
Caproylen, C_6H_{12}	65-66°	3,9 „
Caprylwasserstoff, C_6H_{14}	67,5-68°	2,8 „
Benzol, C_6H_6	80-81°	3,1 „
Oenanthylen, C_7H_{14}	93-94°	4,7 „

(1) *Memoirs of the American Academy (new Series)*, IX, 177; J. pr. Chem. CII, 436; Chem. Centr. 1868, 888; Bull. soc. chim. [2] IX, 824.

	Siedepunkt der Fraction	Betrag im rohen Oel
Oenanthylwasserstoff, C_7H_{16}	97°,8	7,6 pC.
Toluol, C_7H_8	110-111°	6,9 "
Caprylen, C_8H_{16}	121-122°	12,5 "
Caprylwasserstoff, C_8H_{18}	128-129°	
Xylol, C_8H_{10}	140-144°	13,3 "
Pelargylen, C_9H_{18}	153°	7,8 "
Rutylen, $C_{10}H_{20}$ }	165-174°	23,5 "
Isocumol, $C_{10}H_{18}$ }		
Margarylen, $C_{11}H_{22}$	193-196°	10,2 "
Laurylen, $C_{12}H_{24}$	208-213°	3,1 "

A. H. Church (1) hat Bemerkungen „über einige neuere Beiträge zur Geschichte der Benzolreihe“ mitgetheilt, in welchen Er die von Ihm in diesem Gebiet gemachten Beobachtungen zusammenfaßt und gegen die von mehreren Chemikern geübte Kritik vertheidigt. Benzol.

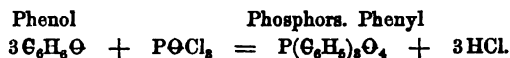
Durch vorsichtige Oxydation des Benzols mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Wasser, 5 Th. Säure) erhielt Carius (2) neben Benzoëssäure eine als Oxybenzensäure bezeichnete zweibasische Säure, $C_6H_4O_3$, welche indessen in ihren Eigenschaften mit der Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, so nahe übereinstimmt, daß Carius selbst an der Identität beider kaum zweifelt. Der Schmelzpunkt der Phtalsäure liegt nach Carius, wie auch der des Oxydationsproducts des Benzols, bei 175°.

Chlorphenyl (Chlorbenzol), C_6H_5Cl , erhält man nach L. Glutz (3) in reichlicher Menge durch etwa dreistündiges Erhitzen eines Gemisches von gleichen Mol. Phenol und Fünffach-Chlorphosphor auf 100° und darauf folgende Destillation über freiem Feuer. Der bei 215 bis 250° übergehende Antheil wird zur Entfernung von unverändertem Phenol mit verdünnter Natronlauge gewaschen und das ungelöst bleibende Chlorphenyl nach dem Trocknen über

Chlorbenzol.
(Chlor-phenyl.)

(1) Chem. News XV, 271. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 629. —
(3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 181; Zeitschr. Chem. 1867, 595; Chem. Centr. 1868, 215; Bull. soc. chim. [2] IX, 380.

Chlorcalcium rectificirt. Es siedet bei 136° (1) und wird weder durch Kalilauge, noch durch weingeistiges Ammoniak oder Natriumamalgame angegriffen. — Bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Phenol bildet sich kein Phosphoroxychlorid, sofern dieses letztere sich mit Phenol zu phosphors. Phenyl umsetzt (vgl. bei phosphors. Phenyl).



Otto (2) erhielt nach obigem Verfahren nur eine sehr geringe Ausbeute an Chlorbenzol.

Schwefligsäurechlorid wirkt, nach Fr. Gauhe (3), auf Benzol erst oberhalb 200° ein, indem unter Abscheidung von viel Schwefel eine reichliche Menge von Salzsäure, etwas Chlorphenyl und Benzoësäure (oder eine ihr sehr ähnliche Säure) entsteht.

Hexachlor-
benzol.

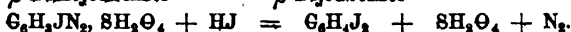
Der durch Zersetzung von Chloroformdampf in der Hellrothglühhitze entstehende Chlorkohlenstoff Julin's ist nach H. Basset (4) wirklich identisch mit dem Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , wie dies schon Müller. (5) vermuthete. Beide Körper schmelzen bei 231° (corr.) und erstarren wieder bei 226° ; die (im Quecksilberdampf ausgeführte) Bestimmung der Dampfdichte ergab für die aus Chloroform dargestellte Verbindung die Zahl 10,06, während sich für C_6Cl_6 9,87 berechnet.

Jod- und
Brombenzol.

Betadijodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$, entsteht nach P. Griefs (6) beim Vermischen einer wässerigen Lösung von schwefels. Betadiazojodbenzol (7) mit Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 604. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 817. — (3) In der S. 379 angeführten Abhandlung. — (4) Chem. Soc. J. [2] V, 443; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 340; Zeitschr. Chem. 1867, 732; J. pr. Chem. CII, 319; Chem. Centr. 1868, 639; Bull. soc. chim. [2] IX, 218. — (5) Jahresber. f. 1864, 524. — (6) Zeitschr. Chem. 1867, 536; Bull. soc. chim. [2] IX, 61. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1866, 442 f.

Schwefels.

 β -Diazjodbenzol β -Dijodbenzol

Es scheidet sich als braungefärbtes Oel ab, das bald erstarrt und durch Waschen mit Kalilauge und Destillation rein erhalten werden kann. Es krystallisirt in weissen Blättchen und schmilzt bei 94° (um 36° niedriger als das Alphadijodbenzol). — *Betadibrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, bildet sich beim Erhitzen des Betadiazobrombenzolperbromids mit kohle. Natron als in der Kälte nicht erstarrendes Oel. — *Betachtorbrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCl}$, ist ebenfalls örlartig und wird in ähnlicher Weise durch Erhitzen des Platinsalzes des Betadiazobrombenzols mit kohle. Natron erhalten.

Aethyl-
benzol.

R. Fittig und J. König (1) haben das Verhalten des Aethyl- und Diäthylbenzols (2) gegen Oxydationsmittel näher untersucht. — Das *Aethylbenzol*, C_6H_5 , C_2H_5 (Siedep. 134° , spec. Gew. 0,8664 bei $22^\circ,5$), geht durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) ähnlich wie durch Chromsäure in Benzoësäure über; Alphetoluylsäure entsteht hierbei nicht. — *Bromäthylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, C_2H_5 (Siedep. 199° , spec. Gew. 1,34 bei $13^\circ,5$), löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von dickflüssigen nicht krystallisirbaren Nitroverbindungen. Mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure oxydirt liefert es Parabrombenzoësäure (Bromdracylsäure), $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2$, von den Eigenschaften der von Hübner und Ohly (3) dargestellten Säure. Das Barytsalz, $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrBaO}_2$, krystallisirt aus Wasser in wasserfreien Blättchen; das Kalksalz, $2\text{C}_7\text{H}_4\text{BrCaO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in sternförmig gruppirten Nadeln. — *Diäthylbenzol*, C_6H_4 , $2\text{C}_2\text{H}_5$, löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von

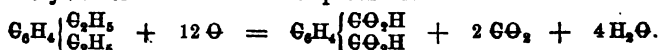
(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 277; Zeitschr. Chem. 1867, 167; J. pr. Chem. CIV, 49; Chem. Centr. 1868, 778; Bull. soc. chim. [2] VIII, 96; Ann. ch. phys. [4] XIV, 464; Phil. Mag. [4] XXXIV, 509. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 519; f. 1866, 550. — (3) Jahresber. f. 1865, 333; f. 1866, 343.

Aethyl-
benzol.

Diäthylbenzolschwefelsäure, $C_{10}H_{14}SO_3$, welche in zerfliesslichen Blättchen krystallisirt. Das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz, $C_{10}H_{14}BaSO_3$, krystallisirt aus Alkohol in Warzen oder Blättchen, das Kalisalz, $C_{10}H_{14}KSO_3$, in feinen Nadeln. Durch ein Gemisch von zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird das Diäthylbenzol leicht oxydirt unter Bildung von Terephthalsäure :

Diäthylbenzol

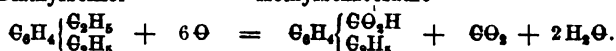
Terephthalsäure



Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wird dagegen (ähnlich wie beim Xylol) nur das eine Atom Aethyl oxydirt und es entsteht eine mit der Xylylsäure isomere Säure, die *Aethylbenzoësäure* :

Diäthylbenzol

Aethylbenzoësäure



Man erhält die Aethylbenzoësäure, $C_9H_{10}O_2$, durch mehr-tägiges Sieden von reinem Diäthylbenzol mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,39 und $2\frac{1}{2}$ Vol. Wasser und Abdestilliren der Säure mit den Wasserdämpfen. Sie krystallisirt, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure gereinigt, aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in kleinen Prismen; sie schmilzt unter siedendem Wasser zu einem klaren Oel, löst sich nur wenig in kaltem, leichter (jedoch weit weniger leicht als die Benzoësäure) in siedendem Wasser, sublimirt unzersetzt in niedriger Temperatur und schmilzt bei 110 bis 111°. *Aethylbenzoës. Baryt*, $C_9H_9BaO_2 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in feinen, concentrisch vereinigten, verwitternden Blättchen; *äthylbenzoës. Kalk*, $C_9H_9CaO_2 + 2 H_2O$, in federförmigen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; *äthylbenzoës. Kupfer*, $C_9H_9CuO_2$, ist ein hellblauer, in Wasser ganz unlöslicher, *äthylbenzoës. Silber*, $C_9H_9AgO_2$, ein weißer, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirender Niederschlag. — Die Aethylbenzoësäure entspricht der Bromdracylsäure, sofern man an-

nehmen kann, das Brom der letzteren sei in der Aethylbenzoësäure durch Aethyl ersetzt. Bei weiterer Oxydation mit concentrirter Salpetersäure geht sie, wie durch Chromsäure, in Terephthalsäure über.

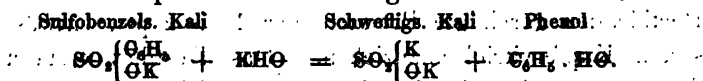
Das schon früher (1) beschriebene Amylbenzol (Amyl-phenyl) $C_{11}H_{16} = C_5H_{11}, C_6H_5$, siedet nach C. Bigot und R. Fittig (2) bei 193° (nicht bei 195°). Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Amylbenzol entsteht eine flüssige Verbindung, in der sich allmählig einzelne Krystalle bilden; mischt man aber das gut abgekühlte Amylbenzol mit 2 Mol. Brom und erhitzt dann auf 100° bis zur Entfärbung, so erstarrt der Röhreninhalt zu einem krystallinischen Brei von Tribromamylbenzol, $C_{11}H_{13}Br_3$. Dieses krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die sich nur wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol lösen, bei 140° schmelzen und in nur wenig höherer Temperatur sich zersetzen. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bildet das Amylbenzol nur flüssige Nitroverbindungen.

W. E. Bickerdike (3) empfiehlt zur Darstellung von krystallisirtem Phenol das käufliche, durch einmalige Rectification gereinigte Product über 1 bis 2 pC. entwässerten Kupfervitriol abzuziehen. Das Destillat erstarrt dann zum größten Theil bei 16° , namentlich in Berührung mit etwas festem Phenol.

Sulfobenzolsäure (phenylschweflige Säure) oder die ihr analogen Säuren erleiden nach A. Wurtz (4) erst

(1) Jahresber. f. 1864, 519. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 160; Zeitschr. Chem. 1867, 132; J. pr. Chem. CII, 378; Chem. Centr. 1867, 420; Bull. soc. chim. [2] VIII, 346; Phil. Mag. [2] XXXIV, 506. — (3) Chem. News XVI, 188; Zeitschr. Chem. 1867, 786; J. pr. Chem. CIV, 56; Chem. Centr. 1868, 720. — (4) Compt. rend. LXIV, 749; Bull. soc. chim. [2] VIII, 197; Instit. 1867, 114; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 121; Zeitschr. Chem. 1867, 299; J. pr. Chem. CII, 430; Chem. Centr. 1868, 49; Phil. Mag. [4] XXXIV, 512.

Phenol. durch Schmelzen mit Kalihydrat bei etwa 250° eine Spaltung; indem neben schwefl. Salze die aromatischen Alkohole (Phenole) entstehen. Man schmilzt die Kalisalze mit einem Ueberschuß von Aetzkali in einem auf 250 bis 300° erhitzten Oelbad, oder man trägt das Gemisch unter Umrühren bei nicht zu hoher Temperatur in kleinen Portionen in eine Silberschale ein. Die wässrige Lösung scheidet dann, beim Uebersättigen mit Salzsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure das gebildete Phenol als ölige Flüssigkeit ab, welche durch Lösen in Aether und Entfärben mit Thierkohle rein erhalten wird. Das so gewonnene *Phenol*, C_6H_5O , war eine farblose, krystallinische, bei 186° siedende Masse; das *Kresol*, C_6H_3O , ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes, nach Kresol riechendes Öl, welches unter dem Druck von 20 MM. Quecksilberhöhe bei 190°, im Kohlensäurestrom unter gewöhnlichem Druck bei 194 bis 204° überging. — Sulfonaphtalins. Kali zerfällt beim Schmelzen mit überschüssigem Kali in hoher Temperatur in schweflige Säure und in einen festen Körper, wahrscheinlich Naphthol. — Die Bildung des Phenols entspricht der Gleichung:



Nach V. Merz (1) wird sulfobenzols. Natron, $C_6H_5NaSO_3$, beim Erhitzen mit 2 Th. kohlen. Natron auf 360 bis 400° kaum verändert; erst oberhalb 400° bilden sich wie bei der trockenen Destillation flüchtige Schwefelverbindungen und der schwarze Rückstand enthält neben schwefels. Natron etwas Benzoësäure. Erhitzt man sulfobenzols. Kali in heiß gesättigter wässriger Lösung mit 2 Th. kohlen. Kali, so bildet sich erst bei 350 bis 360° etwas Schwefelsäure und Benzoësäure; die Phenolmonosulfosäuren setzen sich dagegen unter diesen Umständen schon bei 320 bis

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 433; Bull. soc. chim. [2] VIII, 360.

330° sehr merklich am. Sulfobenzoesäure, Phenolmono- und Phenoldisulfosäure werden beim Erhitzen der wässrigen Lösung mit Barythydrat oder Barytsalzen auf 200 bis 210° ebenfalls nicht angegriffen; etwas leichter zerfallen diese Säuren beim Erhitzen mit Salzsäure.

E. Duhois (1) hat gezeigt, daß sich durch Behandlung von Phenol mit Chlor *Monochlorphenol*, C_6H_5ClO , gewinnen läßt, welches mit dem durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenol erhaltenen (2) identisch ist. Leitet man in 500 Grm. gut abgekühltes Phenol einen langsamen Chlorstrom und destillirt nach etwa 12 Stunden, so geht Anfangs unverändertes Phenol und dann bei 215 bis 225° ein Product über, aus dem durch Rectification reines Monochlorphenol abgeschieden werden kann. Das daraus durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellte *Monochlornitrophenol*, $C_6H_4Cl(NO_2)_2O$, ist nur wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich; und bildet gelbe, safranartig riechende Krystalle, die bei 81° schmelzen, bei 69° erstarren und bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt verflüchtigen. Griess (3) fand dagegen für die in ähnlicher Weise dargestellte Verbindung den Schmelzpunkt 103° und den Erstarrungspunkt 95°.

Monochlor-
phenol.

A. Faust (4) hat Näheres über die Eigenschaften des durch Einwirkung von trockenem Chlor auf geschmolzenes Phenol erhaltenen *Trichlorphenols*, $C_6H_2Cl_3O$, mitgetheilt. Es schmilzt bei 67 bis 68°, siedet unter schwacher Zersetzung bei 243,5 bis 244°,5, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und reagirt in weingeistiger Lösung sauer. Die durch Kochen mit den kohlen. Salzen sich bildenden Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden reagiren alkalisch und entwickeln meist schon in gelinder Wärme

Trichlor-
phenol.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 206; Bull. soc. chim. [2] VIII, 201; Instit. 1867, 205. — (2) Jahresber. f. 1866, 283. — (3) Jahresber. f. 1859, 460. — (4) Zeitschr. Chem. 1867, 727; Bull. soc. chim. [2] IX, 234.

Trichlor-
phenol.

Trichlorphenol. Das Kalisalz, $2 C_6H_2KCl_3\Theta + H_2\Theta$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in blumenkohlartigen Massen, die unter dem Mikroskop haarförmige Nadeln mit garbenförmiger Gruppierung erkennen lassen. Das ebenfalls leicht lösliche Magnesiasalz, $C_6H_2MgCl_3\Theta + H_2\Theta$, krystallisirt schwierig in spitzen, kreisförmig gruppirten Nadeln. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Trichlorphenols mit Bleizucker scheidet sich das krystallinische Bleisalz, $4 C_6H_2PbCl_3\Theta + Pb_2\Theta$, ab, während das in feinen Prismen anschliessende normale Salz, $C_6H_2PbCl_3\Theta$, gelöst bleibt. Das etwas schwer lösliche Barytsalz, $C_6H_2BaCl_3\Theta + 2H_2\Theta$, verliert den Wassergehalt bei 140° und krystallisirt in radförmig gruppirten Blättchen. Das Silbersalz, $C_6H_2AgCl_3\Theta$, ist ein gelber amorpher Niederschlag; das Ammoniaksalz, $C_6H_2(NH_4)Cl_3\Theta$, krystallisirt in grossen, ziemlich schwer löslichen Nadeln; der durch Kochen des Kalisalzes mit Jodäthyl erhaltene Aethyläther des Trichlorphenols, $C_6H_2(C_2H_5)Cl_3\Theta$, bildet weisse Prismen, schmilzt bei 43 bis 44° , siedet bei 246° und verwandelt sich mit Salpeterschwefelsäure in einen bei 53 bis 54° schmelzenden, in büschelförmigen Nadeln anschliessenden Körper. — Trichlorphenol geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Dichlorchinon über :



Das so erhaltene Dichlorchinon krystallisirt aus Alkohol in zolllangen strohgelben Prismen; es riecht eigenthümlich aromatisch, färbt die Haut röthlichbraun, schmilzt bei 120° , sublimirt schon in weit niedrigerer Temperatur und giebt mit Ammoniak eine nach und nach grün, röthlich und dann dunkelbraun werdende Lösung, aus welcher durch Säuren das Dichlorchinon sich nicht mehr ausfällen lässt. Mit Eisenchlorid entstehen in der wässerigen Lösung feine weisse Nadeln.

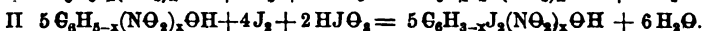
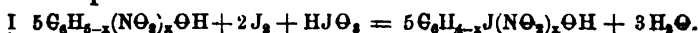
W. Körner hat in weiteren Untersuchungen über die substituirtten Derivate des Phenols (1) sich die Aufgabe gestellt, über den chemischen Ort, d. h. die relative Stellung der einzelnen substituirtten Atome oder Atomgruppen im Phenolmolecul durch die Darstellung einer größeren Zahl isomerer Abkömmlinge und den Vergleich ihres Verhaltens Aufschluß zu gewinnen, und bespricht in einer vorläufigen Mittheilung (2) zunächst die in Bezug auf die jodirten und nitrirten und diejenigen Derivate des Phenols, welche gleichzeitig Nitroxyl und Brom oder Jod enthalten, erlangten Resultate. 1) *Jodphenole*. Körner betrachtet die isomeren Monojodphenole als die Repräsentanten dreier Reihen von Phenolverbindungen, welche Er als *Ortho*-, *Para*- und *Meta*reihe bezeichnet. Das *Orthomonojodphenol* liefert mit schmelzendem Kalihydrat Hydrochinon, das *Paramonojodphenol* Resorcin und das *Metamonojodphenol* Brenzcatechin. Das durch directe Substitution (Behandlung des Phenols mit Jod und Jodsäure) erhaltene Jodphenol ist ein Gemenge von *Ortho*- mit wenig *Meta*jodphenol (3), wie auch bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Phenol zwei Modificationen der Nitroverbindung und der Sulfosäure entstehen. 2) *Nitrophenole*. Isonitrophenol (4) liefert nach vorläufiger Umwandlung in Amidophenol bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure Hydrochinon und ist demnach als *Ortho-nitrophenol* zu betrachten (die Ausbeute an Hydrochinon ist so reichlich, daß sich dieses Verfahren, nach welchem sich auch die substituirtten Derivate des Hydrochinons erhalten lassen, als Darstellungsmethode empfiehlt). Das aus dem Isonitrophenol dargestellte Dinitrophenol ist sowohl mit demjenigen, welches aus dem flüchtigen Nitrophenol

Jod-, Brom-
und Nitro-
Derivate des
Phenols.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 578. — (2) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 166. — (3) Das Metajodphenol wurde bis jetzt nur in kleinen Mengen und nicht ganz rein erhalten. — (4) Jahresber. f. 1858, 407.

Jod-, Brom-
und Nitro-
Derivate des
Phenols.

erhalten wird, als mit dem von Griefs durch Erhitzen des Diazodinitrophenols in alkoholischer Lösung dargestellten identisch. Eben so wird auch aus den beiden Modificationen des Nitrophenols nur ein und dasselbe Trinitrophenol (1) erhalten. 3) Die *Bromnitrophenole* wurden auf Körner's Veranlassung von Brunck untersucht (S. 618). 4) *Jodnitrophenole*. Zur Darstellung derselben läßt man eine Mischung von Jod und Jodsäure auf die nitrirten Phenole in alkalischer Lösung einwirken und zwar in Mengenverhältnissen, welche für die Monojodverbindungen der Gleichung I, für die Dijodverbindungen der Gleichung II entsprechen :



Durch Salzsäure werden sie aus diesen Lösungen in Pulverform oder in geschmolzenen gelblichen Massen gefällt; scheidet sich hierbei noch Jod ab, so ist die Mischung nochmals mit alkalischer Lauge zu übersättigen. *Jodisonitrophenol* (Jodorthonitrophenol), $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{NO}_2)\text{OH}$, krystallisirt aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung in gelben Nadeln. Es schmilzt bei 93° , unter Wasser schon bei niedrigerer Temperatur, und ist nicht unzersetzt flüchtig. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazonitrophenol, kann aber, nach diesem Verfahren dargestellt, nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Schwefelkohlenstoff rein (mit dem Schmelzp. 94°) erhalten werden. Das leichtlösliche *Kalisalz* krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, aus Alkohol mit 3 Mol. Wasser in citrongelben Prismen. Das *Natronsalz*, $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{J}[\text{NO}_2]\Theta\text{Na}) + 5\text{H}_2\Theta$, bildet goldgelbe elliptische Schuppen, das *Barytsalz* rothgelbe Nadeln; das *Silbersalz* ist ein citrongelber Niederschlag, in heißem Wasser etwas löslich und daraus in Nadeln krystallisirend. Das aus dem

(1) Den Schmelzpunkt des reinen Trinitrophenols fand Körner bei $122^\circ,5$, den der käuflichen Pikrinsäure zwischen 114 und 115° liegend.

flüchtigen Nitrophenol zu erhaltende *Jodnitrophenol* ist von goldgelber Farbe und leicht krystallisirbar, aber nicht näher untersucht. *Dijodnitrophenol*, $C_6H_3J_2(NO_2)OH$, krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen, an der Luft sich gelb färbenden Prismen, schmilzt bei $156,5^\circ$ und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Das *Kalialsalz*, $C_6H_3J_2(NO_2)OK$, bildet goldgelbe Nadeln mit violetttem Schimmer, das *Natronsaltz* orangegelbe verwitternde Lamellen; das *Silbersaltz* ist ein gelblicher, fast unlöslicher Niederschlag. *Dipdnitrophenol* (aus dem flüchtigen Nitrophenol) krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether in feinen dunkelgelben Nadeln, aus Aether in groben glasglänzenden Prismen. In Wasser ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 98° . Das leichtlösliche *Kalialsalz*, $C_6H_3J_2(NO_2)_2OK$, krystallisirt in rothbraunen Nadeln; das *Natronsaltz*, $C_6H_3J_2(NO_2)_2ONa + H_2O$, aus der alkoholischen Lösung in dunkelbraunen Prismen von Goldglanz, die zerrieben ein blutrothes Pulver geben. Das *Silbersaltz* ist ein schwarzbrauner Niederschlag. *Jodbromnitrophenol*, $C_6H_3JBr(NO_2)OH$, aus dem Bromnitrophenol nach dem angegebenen allgemeinen Verfahren zu erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht aber in Aether löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in farblosen Prismen. Das *Kalialsalz*, $C_6H_3JBr(NO_2)OK$, bildet zu Büscheln verwachsene gelbe Nadeln. *Jodbromnitrophenol* krystallisirt aus der ätherischen Lösung in orangefarbenen Prismen, schmilzt bei $104,2^\circ$ und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Von den schwer löslichen Salzen krystallisirt das *Kalialsalz* in wasserfreien braunen flachen Prismen mit lebhaftem Metallglanz, das *Natronsaltz* mit 1 Mol. Wasser in dunkelbraunen Prismen; das *Baryt-*, *Blei-* und *Silbersaltz* sind dunkelbraune Niederschläge. *Joddinitrophenol*, $C_6H_3J(NO_2)_2OH$, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glasglänzenden schwefelgelben Prismen. Es schmilzt unter kochendem Wasser und verflüchtigt sich mit

Jod-, Brom-
und Nitro-
Derivate des
Phenols

Jod-, Brom-
und Nitro-
Derivate des
Phenols.

Wasserdämpfen. Das *Kalialsalz*, $C_6H_3J(NO_2)_2\Theta K + 2H_2\Theta$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in gelben Blättchen oder Nadeln; das *Barytsalz* in gelben schwer löslichen Blättchen. Eine gleich zusammengesetzte, wahrscheinlich identische Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazodinitrophenol; das Kalisalz derselben krystallisirt aber wasserfrei in orangerothern Nadeln. — Aus den hier dargelegten Thatsachen und den von Brunck bezüglich der Bromnitrophenole erhaltenen Resultaten (s. unten) schließt Körner, 1) dafs die Stellen, welche das Nitroxyl im Dinitrophenol einnimmt, diejenigen sind, an welchen es sich im Isonitrophenol und im flüchtigen Nitrophenol befindet; 2) dafs bei der partiellen Reduction des Dinitrophenols dasjenige Nitroxyl, welches dem flüchtigen Nitrophenol entspricht, in Amid übergeht; und 3) dafs in dem flüchtigen Nitrophenol das Nitroxyl von zwei zum Hydroxyl vollkommen symmetrischen Orten den einen einnimmt.

H. Brunck (1) hat die nachstehenden Derivate des Phenols beschrieben. *Monobromnitrophenol*, $C_6H_4Br(NO_2)\Theta$, durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben, sublimirbaren, leicht in Aether und heifsem Alkohol löslichen Blättchen von dem Schmelzp. 88° ; die Kaliverbindung $C_6H_3KBr(NO_2)\Theta + 2H_2\Theta$, bildet blutrothe, lange, zugespitzte vierseitige Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen und über Schwefelsäure zu einem dunkelrothen Pulver zerfallen; die Barytverbindung $C_6H_3BaBr(NO_2)\Theta$, krystallisirt wasserfrei in dunkelrothen goldglänzenden Schuppen; die Silberverbindung, $C_6H_3AgBr(NO_2)\Theta$, bildet einen dunkelrothen Niederschlag oder blutrothe goldglänzende Blättchen. — *Dibromnitrophenol*, $C_6H_3Br_2(NO_2)\Theta$, durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Nitrophenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol in

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 202; Bull. soc. chim. [2] VIII, 202.

großen goldgelben, bei $117^{\circ},5$ schmelzbaren Prismen; es ist identisch mit dem durch Nitrirung des Dibromphenols entstehenden (1). — *Monobromisonitrophenol* (Monobrom-orthonitrophenol vgl. S. 615), $C_6H_4Br(NO_2)O$, — Product der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Isonitrophenol — ist nicht unzersetzt flüchtig und krystallisirt aus wässerigem Weingeist wie aus Aether in langen atlasglänzenden Nadeln vor dem Schmelzpunkt 102° . Das in Wasser leicht lösliche Kalisalz bildet rothe Krystallkrusten, das Natronsalz citrongelbe Nadeln, das schwer lösliche Silbersalz, $C_6H_3AgBr(NO_2)O$, feine rothe Nadeln. — *Dibromisonitrophenol*, $C_6H_3Br_2(NO_2)O$, aus Isonitrophenol und 2 Mol. Brom erhalten, bildet schöne prismatische Krystalle, die sich schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol lösen, bei 141° schmelzen und sich wenige Grade darüber, ohne zu sublimiren, zersetzen. Das Kalisalz, $C_6H_3KBr_2(NO_2)O$, krystallisirt wasserfrei in orangegelben büschelförmig gruppirten Nadeln, oder mit 2 Mol. Wasser in hellgelben Blättchen; das Barytsalz, $C_6H_3BaBr_2(NO_2)O + 5H_2O$, in hellgelben, zu einem rothen Pulver zerfallenden Nadeln; das Silbersalz, $C_6H_3AgBr_2(NO_2)O$, in schwer löslichen gelblichen Nadeln. *Mononitromethylphenol* (Mononitroanisol), $C_6H_4(EH_2)(NO_2)O$, wird durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Mononitrophenolsilber erhalten und ist ein gelbliches, angenehm riechendes, bei 265° siedendes Oel; es erstarrt bei 0° , schmilzt wieder bei 9° , hat das spec. Gew. 1,249 bei 26° und verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. — *Isonitromethylphenol* (Isonitranisol) wird wie die vorige Verbindung mit Isonitrophenolsilber dargestellt, krystallisirt in großen rhombischen Säulen, schmilzt bei 48° , siedet bei 258 bis 260° und ist ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig. Beide Verbindungen bilden sich auch durch Nitrirung des Anisols. — *Monoamidome-*

Jod-, Brom-
und Nitro-
Derivate des
Phenols.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 576..

thylphenol (Anisidin), $C_6H_4(NH_2)(CH_3)O$, wird durch Reduction von Nitranisyl mit Zinn und Salzsäure erhalten und ist ein farbloses, unter 0° nicht erstarrendes Oel von dem Siedepunkt 216° und dem spec. Gew. 1,108 bei 26° ; das salz. Salz, $C_6H_4(NH_2)(CH_3)O \cdot HCl$, krystallisirt in leicht löslichen rhombischen Tafeln. *Isonitridomethylphenol* (Isonisidin), $C_6H_4(NH_2)(CH_3)O$, krystallisirt aus Weingeist oder Aether in farblosen, bei 52° schmelzenden, unzersetzbar flüchtigen Säulen, das salz. Salz in leicht löslichen Blättchen.

Dinitrophenol.

H. Gruner (1) hat einige Verbindungen der Dinitrophenylsäure (Dinitrophenol) untersucht. Man erhält das Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2O$, am leichtesten, wenn eine sehr concentrirte wässrige Lösung von reinem Phenol allmählig und in kleinen Quantitäten so lange zu kühlicher Salpetersäure (von etwa 1,4 spec. Gew.) unter fortwährendem Umschwenken gebracht wird, bis die Einwirkung nur noch schwach ist. Das bei diesem Punkt in reichlicher Menge sich ausscheidende Dinitrophenol wird nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt und bildet dann dünne, schwach gelb gefärbte Tafeln und Blättchen, oder (aus Wasser) fast farblose, faserig-blättrige Massen. Es verflüchtigt sich schon bei 70° , geht auch mit Wasserdämpfen über und löst sich bei 100° in 21 Th., bei 18° in 197 Th. und bei 0° in 7261 Th. Wasser. — *Dinitrophenyls. Silber*, $2 C_6H_3(NO_2)_2AgO + H_2O$, wird durch Zersetzung von kohlen. Silber mit der Säure, besser durch Verdunsten der gemischten verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes und salpeters. Silbers erhalten. Es bildet lange gelbe, am Licht sich schwärzende Nadeln, die sich nicht in Aether, schwer in Wasser und Alkohol lösen und bei stärkerem Erhitzen heftig explodiren. *Dinitrophenyls. Quecksilberoxyd* setzt sich aus einer Mischung des Kalisal-

(1) J. pr. Chem. CII, 222; Zeitschr. Chem. 1868, 212; Chem. Centr. 1868, 777; Bull. soc. chim. [3] IX, 235.

zes mit Quecksilberchlorid in sehr schwer löslichen gelben Nadeln ab. Das analog erhaltene *dinitrophenyls. Eisenoxydul* ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in großen grünen, farrakrautähnlichen Blättern. *Dinitrophenyls. Nickeloxydul*, $C_6H_3(NO_2)_2NiO + 4 H_2O$, krystallisirt aus der heißen Lösung von Nickeloxydulhydrat in der Säure in grünen Nadeln. *Dinitrophenyls. Manganoxydul*, $2 C_6H_3(NO_2)_2MnO + 5 H_2O$, ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt in rosenrothen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. *Dinitrophenyls. Chinin*, $C_6H_3(NO_2)_2O, C_{20}H_{27}N_3O_2 + 3 H_2O$, ist unlöslich in Aether, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in orangefarbenen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, oder aus Wasser in hellgelben, blätterigen Massen. *Dinitrophenyls. Aethyl* (Dinitrophenetol, Dinitrosalithol), $C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)O$, bildet sich beim Erwärmen des Nittersalzes mit Jodäthyl und krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, am Licht sich schwärzenden Nadeln. Das analog erhaltene *dinitrophenyls. Methyl* (Dinitroanisöl), $C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)O$, bildet lange sehr feine Nadeln; das *dinitrophenyls. Amyl*, $C_6H_3(NO_2)_2(C_5H_{11})O$, ist ein schweres farbloses Oel. *Dinitrophenyls. Harnstoff* liefs sich nur in undeutlich krystallisirten Massen erhalten. *Dinitrophenyls. Naphtalin*, $C_6H_3(NO_2)_2O, C_{10}H_8$ (wahrscheinlicher $C_6H_4(NO_2)_2O, C_{10}H_8$), krystallisirt aus der Lösung beider Körper in Alkohol oder Benzol in gelben Nadeln. Es ist löslich in Aether und heifsem Wasser und setzt sich aus letzterem in mikroskopischen farblosen Nadeln ab. Beim längeren Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Entweichen von Naphtalin.

Dinitrophenol.

Das von P. Griefs (1) durch Behandlung von Chlorphenol mit Salpetersäure erhaltene *Dinitrochlorphenol* (Dinitrochlorphenylsäure), $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$, läfst sich nach

Dinitrochlorphenol.

Dinitrochlor-
phenol.

J. Stenhouse (1) leichter durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure darstellen. Man leitet in einer mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Flasche durch ein gelinde siedendes Gemisch von 3 Th. Pikrinsäure, 3 Th. Wasser und 1 Th. Jod einen Strom von Chlorgas, bis sich, statt der Anfangs auftretenden öligen Tropfen von Chlorpikrin, Kohlensäure und Stickoxyd entwickeln. Nach dem Abdestilliren des Chlorjods bei 120° wird der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Dinitrochlorphenol ist identisch mit dem von Griefs beschriebenen; es schmilzt bei 103°, verflüchtigt sich etwas bei 100°, leichter mit Wasserdämpfen, und scheidet sich aus der angesäuerten wässrigen Lösung fast vollständig ab. Die Silberverbindung, $C_6H_3AgCl(NO_2)_2 \cdot \Theta$, wird durch Sättigen der siedenden wässrigen Lösung der Säure mit kohlen. Silber und Umkrystallisiren aus Wasser erhalten. — Bei längerer Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entsteht fast nur Chloranil (2); mit Styphninsäure bildet sich Chlorpikrin und Kohlensäure.

Pikrinsäure.

J. Casthelaz (3) beschreibt ein Verfahren zur Prüfung der käuflichen Pikrinsäure, welches sich darauf gründet, daß die reine Säure in Aether oder Benzol löslich ist, die Verunreinigungen (Oxalsäure und verschiedene Salze) dagegen nicht.

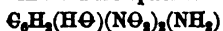
Nach K. Frisch (4) erfordert 1 Th. pikrins. Kali zur Lösung :

	bei 0°	bei 20°
Alkohol von 90 pC.	1188	785,6 Th.
Wasser	273,3	440,8 „

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 433; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 362; Zeitschr. Chem. 1867, 704; J. pr. Chem. CII, 319; Chem. Centr. 1868, 302; Bull. soc. chim. [2] IX, 327. — (2) Jahresber. f. 1864, 525. — (3) Chem. News XV, 140. — (4) J. pr. Chem. C, 229; Chem. Centr. 1867, 960.

Von den drei aus der Pikrinsäure bei successiver Substitution der Untersalpetersäure NO_2 durch die Amidgruppe sich ableitenden Verbindungen :

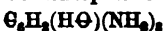
Amidodinitrophenol



Diamidodinitrophenol



Triamidophenol



Triamido-
phenol und
Amido-
dinitro-
phenol.

war bis jetzt nur die erste, die von Girard (1) durch Reduction der Pikrinsäure mittelst Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung erhaltene Pikraminsäure, beschrieben. Lautemann (2) und Beilstein (3) zeigten, daß aus der Pikrinsäure durch Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure unter vollständigem Ersatz der Untersalpetersäure durch die Amidgruppe und gleichzeitiger Reduction der Hydroxylgruppe ($\text{H}\Theta$) ein als Pikramin bezeichnetes Triamin von der Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$ entsteht. C. Heintzel (4) untersuchte nun von Neuem das Verhalten der Pikrinsäure gegen die genannten Reductionsmittel, um sich zu vergewissern, ob nicht hierbei, statt Pikramin, Triamidophenol entstehe. — Ein Gemisch von 1 Th. Pikrinsäure, 4 Th. Zinn und 15 Th. roher Salzsäure kommt nach gelindem Erwärmen von selbst in's Sieden und die nach einigen Minuten abfiltrirte röthlichbraune Flüssigkeit setzt beim Erkalten silberglänzende, unter dem Mikroskop als quadratische Tafeln erscheinende Blättchen ab. Das zuerst auf einer Gypsplatte, dann zwischen Fließpapier, schließlich im leeren Raum und Kalk und Schwefelsäure getrocknete Salz ist nach Heintzel's Analyse *salzs. Triamidophenol-Zinnchlorür*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)_3, 3\text{HCl} + 2\text{SnCl}$, während Beilstein dafür die Zusammensetzung des *salzs. Pikramin-Zinnchlorürs*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3, 3\text{HCl} + 2\text{SnCl}$ fand. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und enthält, vorsichtig aus Wasser umkrystallisirt, $1\frac{1}{2}$ Mol. (5,8 pC.) Wasser; bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus

(1) Jahresber. f. 1853, 459. — (2) Jahresber. f. 1862, 354. —
(3) Jahresber. f. 1864, 438. — (4) J. pr. Chem. C, 198; Zeitschr. Chem.
1867, 339; Chem. Centr. 1867, 641; Bull. soc. chim. [2] VIII, 124.

Triamido-
phenol und
Amido-
dinitro-
phenol.

wässriger, schwach saurer Lösung wird es theilweise zersetzt, aus überschüssiger Salzsäure scheidet es sich dagegen unverändert in langen, fächerartig vereinigten Nadeln ab. Die alkoholische oder ätherische Lösung des Salzes färbt sich (die wässrige bei starker Verdünnung) tief blau; Eisenchlorid bewirkt dieselbe Färbung. Beim längeren Stehen der concentrirten Lösung im Exsiccator scheidet sich ein schwer rein zu erhaltendes gelbes oder orangerothes Pulver aus, dessen Analyse zu der Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{HO})(\text{NH}_2)_3, 2\text{HCl} + 2\text{SnCl}$ führte. — *Salzs. Triamidophenol*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{HO})(\text{NH}_2)_3, 3\text{HCl}$, erhält man durch Zersetzung des eben beschriebenen Zinnchlorür-Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff, Vermischen des Filtrats mit dem doppelten Volum roher Salzsäure und Trocknen des sich abscheidenden Krystallbreis, zuletzt im leeren Raum. Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol oder Aether und krystallisirt beim langsamen Verdunsten im leeren Raum in gelblich gefärbten warzig gruppirten Nadeln; am besten wird es durch Fällung der concentrirten wässrigen Lösung mittelst Salzsäure gereinigt. Eisen-, Platin-, Kupfer- und Quecksilber-Chlorid erzeugen in der concentrirten Lösung Niederschläge von braunen blauglänzenden Krystallen, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen; salpeters. Silber fällt Chlorsilber und metallisches Silber, essigs. Silber scheidet, neben Chlorsilber, ein braungelbes Salz aus, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure geben in der alkoholischen Lösung weisse käsige Niederschläge; Jodwasserstoffsäure fällt weisse lange Nadeln, Ferrocyankalium giebt einen weissen krystallinischen, wolframs. und molybdäns. Ammoniak einen bläulichen Niederschlag; Ammoniak färbt die Lösung braun, und Kalilauge blau bis rothbraun. Haut, Wolle und Seide werden durch die concentrirte Lösung dauernd grünschwartz gefärbt. Vermischt man die concentrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und Weingeist, so scheidet sich *neutrales schwefels. Tri-*

amidophenol, $2\text{C}_6\text{H}_5(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)_2$, $3\text{SH}_2\text{O}_4$, in weissen käsigen Flocken ab, die im feuchten Zustande in allmählig sich dunkel färbende rhomboëdrische Krystalle übergehen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol und giebt mit viel Wasser ebenfalls eine blaue Färbung, mit Eisenchlorid blauglänzende Krystalle. *Ferrocyanwasserstoff*. *Triamidophenol*, $2\text{C}_6\text{H}_5(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)_3$, $\text{Fe}_3\text{Cy}_6\text{H}_4$, ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Niederschlag; rothes Blutlaugensalz erzeugt in der wässrigen Lösung des salzs. Triamidophenols ebenfalls eine weisse Fällung. — Die mehrfach erwähnten, in einer concentrirten Lösung des salzs. Triamidophenols entstehenden braunen, im reflectirten Licht blauglänzenden Krystalle sind nach Heintzel's jetziger Angabe (1) *salzs. Amidodiimidodiphenol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}\Theta = \text{C}_6\text{H}_5(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)(\text{N}_2\text{H}_2)$, HCl . Dieses Salz löst sich nicht in Aether, schwer in Alkohol, aber leicht in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe; durch heisses Wasser wird es zersetzt. Ammoniak fällt braune Flocken, Kali entwickelt Ammoniak, indem sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt; Kupferchlorid und Platinchlorid verbinden sich damit zu krystallisirbaren Doppelsalzen. — Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure färbt sich die blaue Lösung des salzs. Amidodiimidodiphenols unter schwacher Gasentwicklung ponceauroth, carmoisinroth bis gelbroth und beim Erkalten scheiden sich weisse Nadeln ab, deren Analyse annähernd der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)(\text{NH})(\text{H}\Theta)$, HCl entspricht. Das schwefels. Salz dieser als „Amidoimidohydroxyphenol“ bezeichneten Base krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. Eine andere, ebenfalls noch näher zu untersuchende Base entsteht aus dem salzs. Amidodiimidodiphenol durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure. — Heintzel

Triamido-
phenol und
Amido-
diimidodiphenol.

(1) In der vorläufigen Mittheilung (Jahresber. f. 1866, 428) betrachtete Heintzel diesen Körper mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2(\text{N}\Theta)$, HCl , als die Nitroverbindung eines basischen Pikraminsalzes.

fand ferner, im Widerspruch mit den Angaben Lautemann's, daß auch bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Pikrinsäure eine Triamidophenolverbindung erzeugt werde; Fr. Gauhe (1) wies jedoch nach, daß die Beobachtungen Lautemann's über die Einwirkung von Jodphosphor auf Pikrinsäure richtig sind und daß hierbei Pikrammoniumjodid, $C_6H_3, H_3N_3J_3$, sich bildet. Er analysirte zur weiteren Controle das schwefels. Pikrammonjoddioxyd, $C_6H_3, H_3N_3J\Theta, S\Theta_3 + H_2\Theta$, das saure schwefels. Pikrammonoxyd, $C_6H_3, H_3N_3H\Theta_3, S\Theta_3$, und zeigte, daß das von Heintzel aus Pikrinsäurelösung mit Jodphosphor erhaltene Salz nicht jodwasserstoffs. Triamidophenol, sondern mit Phosphorsäure verunreinigtes Pikrammoniumjodid war.

Pikramin-
säure.

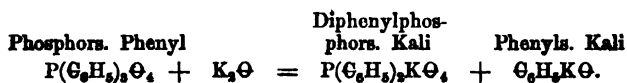
Th. Petersen (2) beschreibt einige Verbindungen der Pikraminsäure mit Säuren. Salzs. Pikraminsäure, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2\Theta, HCl$, scheidet sich aus heiß gesättigter Lösung in concentrisch gruppirten, undeutlich nadelförmigen rothbraunen Krystallen aus, während die Mutterlauge beim Verdunsten über Kalkhydrat blätterige Krystallmassen giebt, welche mit kaffeebrauner Farbe durchsichtig sind. Die auch in Weingeist und Aether lösliche Verbindung verliert die Säure theilweise an der Luft, vollständig bei 80° , indem Pikraminsäure als cochenillerothes Pulver zurückbleibt. Das in Alkohol, aber kaum in Aether lösliche Platinsalz, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2\Theta, HCl, PtCl_3$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in kleinen gelben körnigen Krystallen aus. Salpeters. Pikraminsäure bildet sich aus der salzs. Verbindung durch Wechselersetzung mit salpeters. Silber in weingeistiger Lösung und krystallisirt in braunrothen Blättern. Verdünnt man die Lösung der Pikraminsäure

(1) J. pr. Chem. CL, 308; Zeitschr. Chem. 1868, 90; Chem. Centr. 1868, 365; Bull. soc. chim. [2] IX, 58. — Vgl. auch die Bemerkungen von H. Kolbe (J. pr. Chem. C, 375). — (2) Achter Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde (1867), 77; Zeitschr. Chem. 1868, 377; Chem. Centr. 1868, 238.

in kalter concentrirter Schwefelsäure mit Wasser, so fällt Pikraminsäure heraus und aus der Lösung erhält man braune, schwefelsäurehaltige Krystalle.

Bei der S. 607 erwähnten Darstellung des Chlorphenyls durch Destillation von Phenol mit Fünffach-Chlorphosphor bleibt ein beträchtlicher, beim stärkeren Erhitzen sich zersetzender Rückstand, der nach weiteren Versuchen von L. Glutz (1) phosphors. Phenyl und wahrscheinlich auch Mono- und Diphenylphosphorsäure enthält. Man gewinnt daraus das phosphors. Phenyl, $P(C_6H_5)_3O_4$, durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Wasser und Aufnehmen des hierbei ungelöst bleibenden Antheils in Aether. Es krystallisirt beim Verdunsten des letzteren als zusammenhängende, aus durchsichtigen Nadeln bestehende Masse, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure schneeweiß und geruchlos ist. Es schmilzt auf dem Wasserbade, löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether wie in heißer concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt aus dieser wieder in langen seideglänzenden Nadeln (2). Bei der Behandlung mit starken Basen entsteht Diphenylphosphorsäure :

Phosphors.
Phenyl.

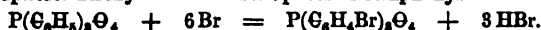


Durch Salzsäure wird die nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliche Diphenylphosphorsäure als braunes Oel abgeschieden. Das Silbersalz, $P(C_6H_5)_2AgO_4$, krystallisirt in lichtbeständigen, seideglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen von phosphors. Phenyl (10 Th.) mit Brom (15 Th.) auf 180° , entsteht neben Bromwasserstoff phosphors. Bromphenyl :

(1) In der S. 607 angeführten Abhandlung. — (2) Vgl. die Angaben von Scruggam über phosphors. Phenyl im Jahresber. f. 1854, 604 und von Rembold über Diphenylphosphorsäure im Jahresber. f. 1866, 579.

Phosphors. Phenyl

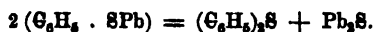
Phosphors. Bromphenyl



Das phosphors. Bromphenyl krystallisirt, nach der Behandlung des Rohproducts mit verdünntem Alkali, aus heißem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen.

Phenylmercaptan
und
Schwefelphenyl.

Erhitzt man, nach Kekulé und Szuch (1), Phenol mit gepulvertem Fünffach-Schwefelphosphor, so destillirt unter lebhafter Einwirkung (neben reinem Phenol und Benzol) als Hauptproduct Thiophenol (Phenylmercaptan), C_6H_5SH , über, welches mit dem von Vogt (2) erhaltenen identisch ist. Nach dem Phenylmercaptan geht gegen 290° eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit über, aus der durch Rectification sich reines Schwefelphenyl (Benzolsulfid), $(C_6H_5)_2S$, gewinnen läßt, welches, wie es scheint, ein Zersetzungsproduct der in dem weniger flüchtigen Antheil enthaltenen Phenyläther der Sulfophosphorsäure ist. — Bei der trockenen Destillation von sulfobenzols. Natron bildet sich, neben etwas Benzol, ebenfalls Phenylmercaptan und (wie dies auch Stenhouse (3) beobachtete) Schwefelphenyl. Der von diesem Chemiker als Sulfobenzolen bezeichnete Körper ist identisch mit dem Sulfobenzid und wird mit denselben Eigenschaften durch Oxydation des Schwefelphenyls erhalten. — Phenylsulfhydratblei zerfällt bei der trockenen Destillation in übergehendes Schwefelphenyl und rückständiges Schwefelblei:



Aus der alkoholischen Lösung des durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Sulfophenylchlorür entstehenden Gemenges von Phenylsulfhydrat und Phenyldisulfür, $(C_6H_5)_2S_2$ (4), krystallisirt das letztere, nach C. G. Wheeler (5), in schönen Nadeln, während das Phenyl-

(1) Compt. rend. LXIV, 752; Bull. soc. chim. [3] VIII, 198, 304; Instit. 1867, 197; Zeitschr. Chem. 1867, 198, 300; Chem. Centr. 1868, 44. — (2) Jahresber. f. 1861, 629. — (3) Jahresber. f. 1865, 582. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 630. — (5) Zeitschr. Chem. 1867, 436.

mercaptan gelöst bleibt. Durch Addition von Brom entsteht aus dem Phenyldisulfür *Bromphenyldisulfür*, $(C_6H_5)_2Br_2S_2$, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, sich nicht in Wasser aber leicht in Aether, schwerer in Alkohol löst und unverändert sich verflüchtigt. — Auch Otto (1) machte die Beobachtung, daß das Phenyldisulfür sich direct mit Brom verbindet.

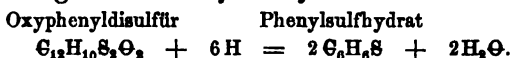
Benzolschweflige Säure (2) zerfällt nach Otto (3) beim Erhitzen mit Wasser auf 130° , analog wie die toluolschweflige Säure (vgl. diese), in Oxyphenyldisulfür und Sulfobenzolsäure :

Benzol-
schweflige
Säure.

Benzolschweflige Säure Oxyphenyl-
disulfür Sulfobenzol-
säure



Das als Krystallmasse auf der wässerigen Lösung der Sulfobenzolsäure sich abscheidende *Oxyphenyldisulfür*, $C_{12}H_{10}S_2O_2$, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, heißem Benzol und Alkohol und krystallisirt in langen vierseitigen Nadeln, die bei 36° schmelzen. In Berührung mit Zink und Schwefelsäure geht es mit Leichtigkeit in Phenylsulfhydrat über :



Durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser entsteht *Monobromoxyphenyldisulfür*, $C_{12}H_9BrS_2O_2$, als gelbliches dickflüssiges, nicht in Wasser aber leicht in Benzol und Aether lösliches Liquidum, welches bei der Behandlung mit heißem concentrirtem Ammoniak in Sulfobenzolamid und Phenyldisulfür zerfällt :

Monobromoxyphenyl-
disulfür Sulfobenzol-
amid Phenyl-
disulfür

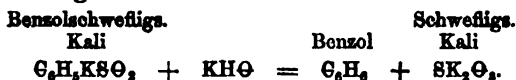


Beim Erhitzen von 1 Mol. benzolschwefligs. Kali mit etwas

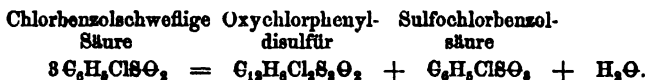
(1) In der unter (8) angeführten Abhandlung. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 568. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 317; Zeitschr. Chem. 1867, 611; Bull. soc. chim. [2] X, 182.

Benzol-
schweflige
Säure.

mehr als 1 Mol. Kalihydrat auf 250 bis 300° entsteht Benzol und schweflign. Kali :



Leitet man zu in Wasser vertheilter benzolschwefliger Säure Chlorgas, so verwandelt sie sich in Sulfobenzolchlortür, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, welches mit dem aus sulfobenzols. Salz und Fünffach-Chlorphosphor entstehenden identisch ist (1). — Chlorbenzolschweflige Säure (S. 633) spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140°, analog wie die benzolschweflige Säure, in Oxychlorphenyldisulfür und Sulfochlorbenzolsäure :



Das *Oxychlorphenyldisulfür*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_2$, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Weingeist und krystallisirt aus letzterem in glasglänzenden vierseitigen rhombischen Säulen. Es schmilzt bei 136 bis 138°, löst sich in rauchender Schwefelsäure mit indigblauer Farbe und verwandelt sich mit Zink und Schwefelsäure in Berührung in Chlorphenylsulphydrat. — *Sulfochlorbenzobromtür*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{Br}$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in Wasser vertheilte chlorbenzolschweflige Säure und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als krystallinisch erstarrendes Oel. Es schmilzt bei 52 bis 53° und zerfällt mit Alkalien in sulfochlorbenzols. Salz und Brommetall.

Sulfochlor-
benzolsäure.
(Chlorphenyl-
schwefel-
säure.)

Chlorphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, löst sich, nach Glutz (2), beim Erwärmen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure

(1) Das Sulfobenzolchlortür erstarrt nach Otto's Beobachtung wenige Grade über 0° zu sehr grossen und regelmässigen rhombischen Krystallen, welche in der Zimmertemperatur wieder schmelzen. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 181; Zeitschr. Chem. 1867, 595; Chem. Centr. 1868, 215; Bull. soc. chim. [2] IX, 380.

allmählig zu einem braunen Liquidum. Sättigt man dieses nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlen. Blei und fällt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff, so erhält man durch Verdampfen der sauren Lösung syrupartige *Chlorphenylschwefelsäure*, $C_6H_5ClSO_3$, die über Schwefelsäure nach und nach in großen zerfließlichen Prismen krystallisirt. Von den durch ihre Beständigkeit sich auszeichnenden Salzen dieser Säure wurden untersucht (1) :

*Sulfochlor-
benzoesäure.
(Chlorphe-
nylschwefel-
säure.)*

Natronsaltz, $C_6H_5ClNaSO_3 + H_2O$, würfelförmliche Krystalle.

Barytsaltz, $C_6H_5ClBaSO_3 + H_2O$, perlmutterglänzende Schuppen.

Bleisaltz, $C_6H_5ClBaSO_3 + H_2O$, blättrige Masse.

Kupfersaltz, $C_6H_5ClCuSO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, grünliche Nadeln.

Silbersaltz, $C_6H_5ClAgSO_3$, perlmutterglänzende Schuppen.

Durch Natriumamalgam wird die Chlorphenylschwefelsäure unter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff in Phenylschwefelsäure, $C_6H_5SO_3$, verwandelt, welche identisch mit der aus Benzol und Schwefelsäure entstehenden ist. Zink und Schwefelsäure, sowie siedende Kalilauge sind ohne Einwirkung auf Chlorphenylschwefelsäure; durch ein Gemisch von chroms. Kali und Schwefelsäure wird sie in concentrirter Lösung unter Entwicklung von Chlor und Kohlensäure oxydirt. Rauchende Salpetersäure erzeugt mit dem Bleisaltz nitrochlorphenyls. und schwefels. Salz, sowie Nitrochlorphenyl, $C_6H_4Cl(NO_2)$, von dem Schmelzp. 75° und dem Erstarrungspunkt 65 bis 60° .

Chlorbenzol löst sich, nach R. Otto und L. Brummer (2), in einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure nach und nach unter Bildung von *Sulfochlorbenzoesäure*, $C_6H_5ClSO_3$. Neutralisirt man das mit Wasser vermischte Product in der Wärme mit kohlen. Blei, so liefert das Filtrat das nach einmaligem Umkrystallisiren aus heißem Wasser völlig reine Bleisaltz. Die

(1) Das Kalksaltz dieser Chlorphenylschwefelsäure wurde schon von L. Hutchings (Jahresber. f. 1857, 450) analysirt. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 100; vorläufige Mittheilung Zeitschr. Chem. 1867, 144; im Auszug Chem. Centr. 1867, 881; Bull. soc. chim. [2] VIII, 105.

Sulfochlor-
benzolsäure.
(Chlorphenyl-
schwefel-
säure.)

aus diesem Salz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bleibt beim Verdampfen als farbloser, stark saurer Syrup, der in der Kälte zu einem Haufwerk verworrener, zerfließlicher Nadeln erstarrt. Die untersuchten Salze der Sulfochlorbenzolsäure haben, wie sich Otto (1) durch eine wiederholte Analyse überzeugte, die von Glutz für die Salze der Chlorphenylschwefelsäure angegebene Zusammensetzung, so daß beide Säuren als identisch zu betrachten sind. Beim Erhitzen von sulfobenzols. Kali mit Kalihydrat entsteht eine schwarze harzartige Masse, aber kein Chlorphenol. — *Sulfochlorbenzolchlorür*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_2, \text{Cl}$, bildet sich neben Phosphoroxychlorid beim Zusammenreiben von 1 Mol. trockenem sulfochlorbenzols. Natron mit 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor und bleibt beim Behandeln des Products mit Wasser ungelöst. Es krystallisirt aus (alkoholfreiem) Aether in wohlausgebildeten vierseitigen rhombischen Tafeln oder Säulen, die dem Sulfotoluolchlorür sehr ähnlich riechen, bei 50 bis 51° schmelzen und sich nicht in Wasser aber leicht in Aether und Benzol lösen. Beim Auflösen in Alkohol bildet sich sulfochlorbenzols. Aethyl, als schweres, nicht destillirbares Oel. Durch Erhitzen mit Alkalien oder Barytwasser zerfällt es in sulfochlorbenzols. Salz und Chlormetall. Auf sulfochlorbenzols. Natron ist es in der Wärme ohne Einwirkung. Mit rauchender Salpetersäure entsteht bei längerer Einwirkung Nitrosulfochlorbenzolsäure. — *Sulfochlorbenzolamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClNSO}_2$, bildet sich beim Erwärmen des Chlortürs mit weingeistigem Ammoniak und krystallisirt (nach Entfernung des Salmiaks mit kaltem Wasser) aus heißem Wasser in kleinen Nadeln oder, bei langsamer Verdunstung, in großen vierseitigen rhombischen Säulen. Es löst sich leicht in heißem Wasser, Aether und Alkohol und schmilzt bei 143 bis 144°. — *Chlorphenylsulfhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClS}$, bildet sich beim Zusammenbringen von

(1) In der S. 629 angeführten Abhandlung.

Sulfochlorbenzolchlorür mit Zink und verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung :

Sulfochlorbenzol-
chlorür



Chlorphenyl-
sulfhydrat



Sulfochlor-
benzolsäure.
(Chlorphe-
nylschwefel-
säure.)

Es verflüchtigt sich bei der Destillation mit den Wasserdämpfen und krystallisirt aus Alkohol in großen, weichen, vierreitigen rhombischen Tafeln von höchst widerwärtigem Geruch. Es schmilzt bei 53 bis 54°, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether, Benzol und heißem Wein-geist. Die Bleiverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClPbS}$, ist ein citronengelber, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

— *Chlorphenyldisulfür*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{S}_2$, entsteht durch Erwärmen von Chlorphenylsulfhydrat mit Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. und krystallisirt aus Alkohol in großen sechsseitigen Tafeln; es ist geruchlos, schmilzt bei 71°, destillirt unzersetzt und löst sich nicht in Wasser, aber in Aether und heißem Alkohol. In Berührung mit Zink und Schwefelsäure verwandelt es sich wieder in Chlorphenylsulfhydrat. — Aehnlich wie aus dem Sulfochlorbenzolchlorür durch Einwirkung von Natriumamalgam die benzolschweflige Säure erhalten wird, so läßt sich auch aus dem Sulfochlorbenzolchlorür die *chlorbenzolschweflige Säure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_2$, darstellen. Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure bildet, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, weiße Nadeln oder lange vierreitige rhombische Säulen, die bei 88 bis 90° schmelzen und sich nur schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Aether lösen. Die analysirten Salze dieser Säure sind :

Natronsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNaSO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, vierreitige rhombische Tafeln.

Kalksalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCaSO}_2$, } kleine Nadeln.

Barytsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBaSO}_2$, }

Bleisalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClPbSO}_2$, krystallinischer Niederschlag.

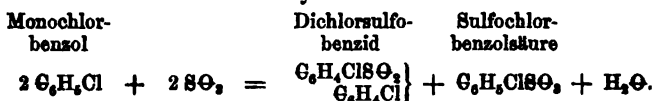
Chlorbenzolschwefigs. Aethyl bildet sich beim Erwärmen

der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol und wird durch Wasser als krystallinisch erstarrendes Oel ausgefällt; aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, bei 123° schmelzenden Nadeln. — In Berührung mit wässriger Chromsäure verwandelt sich die chlorbenzolschweflige Säure in Sulfochlorbenzolsäure; mit wässrigem Chlor entsteht Sulfochlorbenzolchlortür und mit Zink und Schwefelsäure Chlorphenylsulfhydrat.

R. Otto (1) beschreibt einige vergebliche Versuche zur Darstellung eines Sulfobenzolcyanürs von der Formel $C_6H_5SO_2, GN$, durch Einwirkung von Cyankalium auf Sulfobenzolchlortür oder von Cyan auf benzolschweflige Säure.

Dichlorsulfo-
benzid.

Derselbe (2) hat gezeigt, daß das (durch Einwirkung von Chlor oder Fünffach-Chlorphosphor auf Sulfobenzid (3) nicht zu erhaltende) *Dichlorsulfobenzid*, $C_6H_4Cl_2SO_2 = C_6H_4ClSO_2, C_6H_4Cl$, durch Behandlung von Monochlorbenzol mit Schwefelsäureanhydrid entsteht :



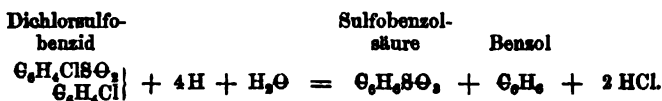
Man läßt auf das in einem geräumigen Kolben befindliche, gut abgekühlte Monochlorbenzol die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids so lange einwirken, bis beim Eintröpfeln der Masse in Wasser sich keine Oeltropfen mehr abscheiden. Trägt man nun das dickflüssige, beim Erkalten erstarrende Product in Wasser ein, so löst sich die Sulfochlorbenzolsäure, während das durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol zu reinigende Dichlorsulfobenzid sich abscheidet. Es bildet lange biege-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 228; Zeitschr. Chem. 1867, 262; Chem. Centr. 1867, 847; Bull. soc. chim. [2] IX, 497. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 28; im Auszug J. pr. Chem. CIV, 127; Zeitschr. Chem. 1867, 609; Bull. soc. chim. [2] IX, 498; vorläufige Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 143; Bull. soc. chim. [2] VIII, 94. — (3) Jahresber. f. 1866, 571.

same seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 140 bis 141°, ^{Lichlor-sulfo-}
 löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem
 Weingeist wie in Aether und sublimirt bei vorsichtigem
 Erhitzen unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst
 es sich bei 140 bis 150° unter Bildung von Sulfochlorben-
 zolsäure :



Von alkoholischer Kalilösung wird es nicht angegriffen;
 concentrirte Salpetersäure löst es ohne Veränderung, Sal-
 peterschwefelsäure erzeugt aber eine in feinen Nadeln kry-
 stallisirende, bei 178 bis 179° schmelzende Nitroverbindung.
 In alkoholischer Lösung mit Natriumamalga behandelt,
 zerfällt es nach und nach fast vollständig in Benzol und
 Sulfobenzolsäure :



Neben der Sulfobenzolsäure bildet sich noch eine andere
 Säure, deren Natronsalz nicht rein erhalten wurde, ein
 harzartiger Körper und — als intermediäres Product —
 auch Sulfochlorbenzolsäure.

Erhitzt man, nach L. Glutz (1), eine Mischung von
 2 Th. krystallisirtem Phenol und 3 Th. Schwefelsäurehy-
 drat drei bis vier Stunden auf 160° und gießt dann die
 dickflüssige Masse in viel kaltes Wasser, so setzen sich all-
 mählig röthliche, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung
 mit Salzsäure und Umkrystallisiren zu reinigende Krystalle
 eines als *Oxysulfobenzid* bezeichneten Körpers von der
 Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}_4 = \frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}} \} \text{SO}_2$, ab. Es löst sich kaum
 in kaltem, leicht in siedendem Wasser wie in Alkohol und

Oxysulfo-
benzid.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 52; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem.
 1867, 435; Bull. soc. chim. [2] VIII, 361.

Oxysulfo-
benzid.

Aether und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten starken Nadeln. Es schmilzt in der Wärme, sublimirt nur schwierig und zersetzt sich in höherer Temperatur. In ätzenden und kohlen. Alkalien löst es sich (in letzteren unter Entwicklung von Kohlensäure) mit grosser Leichtigkeit und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. *Oxysulfobenzidammoniak*, $C_{12}H_9(NH_4)SO_4$, setzt sich beim freiwilligen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung des Oxysulfobenzids in büschelförmig gruppirten, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln ab. Die nämliche Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen des Oxysulfobenzids mit concentrirtem Ammoniak. *Oxysulfobenzidnatron*, $C_{12}H_9NaSO_4 + H_2O$, krystallisirt in kurzen, wohl ausgebildeten, leicht in Wasser und siedendem Alkohol löslichen Prismen. Die Lösung beider Verbindungen reagirt stark alkalisch und giebt mit Metallsalzen Niederschläge von wechselndem Metallgehalt. *Essigs. Oxysulfobenzid*, $C_{12}H_9(C_2H_3O)_2SO_4$, bildet sich beim Erhitzen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Chloracetyl auf 130° . Es ist neutral, unlöslich in kalter Natronlauge, sehr wenig löslich in heissem Wasser, aber löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in spiefsförmigen Nadeln. In der Siedehitze zerfällt es mit Alkalien in Oxysulfobenzid und Essigsäure. *Nitrooxysulfobenzid*, $C_{12}H_9(NO_2)_2SO_4$, scheidet sich aus der Lösung des Oxysulfobenzids in erwärmter Salpetersäure in Krystallschuppen ab, ist unlöslich in Wasser, nur wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen rhombischen Nadeln. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet es leicht lösliche, tief gelbrothe Verbindungen. *Nitrooxysulfobenzidbaryt*, $C_{12}H_9Ba_2(NO_2)_2SO_4$, setzt sich aus der (durch Kohlensäure vom Barytüberschuss befreiten und verdampften) Lösung des Nitrooxysulfobenzids in heissem Barytwasser in krystallinischen Krusten ab. Das in analoger Weise erhaltene *Nitrooxysulfobenzidnatron*, $C_{12}H_9Na_2(NO_2)_2SO_4$, bildet rothgefärbte Krusten und giebt in wässriger Lösung mit Silber-, Zink-, Kupfer- und Blei-

salzen Niederschläge von, wie es scheint, entsprechender Zusammensetzung. — *Jodwasserstoffs. Amidomonooxysulfobenzid*, $C_6H_4(NH_2)_2SO_2$, 2 HJ, bildet sich durch Einwirkung von Jodphosphor auf Nitrooxysulfobenzid bei Gegenwart von etwas heissem Wasser und setzt sich aus der vom Phosphor getrennten Lösung in Krystallen ab. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, zersetzt sich nicht bei 100° und scheidet am Licht allmählig Jod ab. Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich die freie Base als weißer, an der Luft rasch braun werdender Niederschlag ab.

Wie schon im Jahresbericht f. 1866, 447 angedeutet ist, betrachtet Kekulé die s. g. Phenylschwefelsäure nicht als eine Aethersäure, sondern mit der Formel $C_6H_4 \begin{pmatrix} SO_3H \\ OH \end{pmatrix}$ Phenylschwefelsäuren. (Phenolsulfosäuren.) als ein den Schwefelsäurerest SO_3H enthaltendes Substitutionsderivat des Phenols. Er (1) hat nun bei der experimentellen Prüfung dieser Ansicht gefunden, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Modificationen der Phenolmonosulfosäure entstehen, welche als *Phenolparasulfosäure* und *Phenolmetasulfosäure* unterschieden werden. — Phenol löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure und das flüssige, die beiden Säuren enthaltende Product erstarrt nach einigen Tagen zu einer festen Krystallmasse. Bei einem Ueberschuß an Schwefelsäure und stärkerem oder längerem Erhitzen bildet sich leicht Phenoldisulfosäure, deren Anwesenheit die Trennung der beiden Phenolmonosulfosäuren erschwert. Man löst das Product in Wasser, sättigt die unzersetzt gebliebene Schwefelsäure durch kohlen. Blei, zersetzt die geringe Menge des gebildeten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und benutzt das Filtrat zur Darstellung von Salzen. Die Salze der

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 197, 641; Instit. 1867, 198; 1868, 21.

Phenyl-
schwefel-
säuren.
(Phenolsulfosäuren.)

Phenolparasulfosäure werden bei Anwendung sehr verschiedener Basen mit Leichtigkeit rein erhalten; die Phenolmetasulfosäure gewinnt man am leichtesten als Kalisalz oder als basisches Bleisalz, welches in siedendem Wasser etwas löslich ist und beim Erkalten krystallinisch sich abscheidet. Verdampft man eine Lösung der Kalisalze, so scheidet sich zuerst phenolparasulfos. Kali in langen sechsseitigen Blättchen ab, dann folgt eine gemischte Krystallisation und aus der letzten Mutterlauge setzen sich Nadeln des phenolmetasulfos. Salzes ab. Das phenolparasulfos. Kali bildet nach dem Umkrystallisiren grofse, wasserfreie, wohlausgebildete sechsseitige Platten, das phenolmetasulfos. Kali enthält 2 Mol. Wasser und krystallisirt in grofsen Prismen; aus alkoholischer Lösung krystallisiren beide Salze in platten Nadeln. Wie das Kalisalz, so krystallisirt auch das Natron- und das Bleisalz der Phenolparasulfosäure zuerst; das phenolparasulfos. Blei bildet lange feine, meist zu Warzen vereinigte Nadeln; das in Wasser äufserst leicht lösliche phenolmetasulfos. Blei schiefst erst beim längeren Stehen der syrupdicken Lösung in kleinen Nadeln an. Die wässerige Lösung der Salze beider Säuren giebt mit Bleiessig Niederschläge von basischen Bleisalzen, aus welchen die freie Säure nicht abgeschieden werden kann. — Erhitzt man ein Salz dieser Säuren mit Aetzkali, Alkohol und Jodäthyl, so bilden sich die krystallisirbaren Kalisalze der Aethylphenolparasulfosäure oder Aethylphenolmetasulfosäure. Die Kalisalze der in entsprechender Weise dargestellten methylhaltigen Säuren verhalten sich genau wie das eben so zusammengesetzte Kalisalz der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol entstehenden Anisolsulfosäure. — Für die oben erwähnte Ansicht über die Constitution der Phenolsulfosäuren spricht nach Kekulé ferner noch die zweibasische Natur der *Nitrophenolsulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)OH \cdot SO_3H + 3H_2O$. Diese Säure bildet sich sehr leicht durch Einwirkung des Dampfs von rauchender Schwefelsäure auf die flüssige Mo-

dification des Nitrophenols. Man neutralisirt die siedende wässerige Lösung des krystallinischen Products nur so weit mit kohlens. Blei oder Baryt, bis sie nicht mehr blafs-gelb, sondern tief orange-gelb gefärbt, also bis die gebildete Sulfosäure zur Hälfte gesättigt ist, und entfernt dann das Blei oder den Baryt mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in blafs-gelben platten Nadeln oder Prismen; die bei 51°,5 schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittern und dann bei 122° schmelzen. Die untersuchten Salze sind :

Neutr. Natronsalz, $C_6H_5(NO_2)Na_2SO_4 + 3H_2O$, große morgenrothe Prismen.

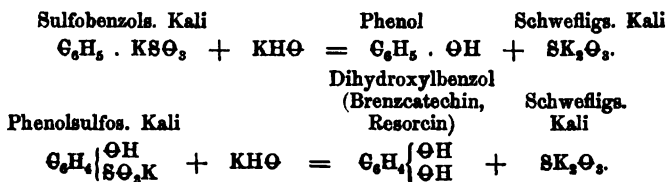
Saures Natronsalz, $C_6H_4(NO_2)NaSO_4 + 3H_2O$, blafs-gelbe Prismen.

Neutr. Kalisalz, $C_6H_5(NO_2)K_2SO_4 + H_2O$, orangerothe Nadeln.

Saures Kalisalz, $C_6H_4(NO_2)KSO_4$, blafs-gelbe Nadeln.

Saures Barytsalz, $2 C_6H_4(NO_2)BaSO_4 + H_2O$: wohl ausgebildete Krystalle.

Die Lösungen der neutralen Salze geben mit Säuren krystallinische Niederschläge der sauren Salze; das neutrale Blei- und Barytsalz sind schwer lösliche gelbe krystallinische Niederschläge, die sich aus heißen Flüssigkeiten in ziegelrothen Krystallen absetzen. — Gegen schmelzendes Kalihydrat verhalten sich die Phenolsulfosäuren analog wie die Sulfobenzolsäure :



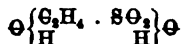
Aus der Phenolmetasulfosäure entsteht Brenzcatechin, aus der Phenolparasulfosäure Resorcin (vgl. S. 615).

G. Städeler (1) betrachtet auf Grund der nachstehenden Beobachtungen die Phenylschwefelsäure als der Isäthionsäure entsprechend zusammengesetzt und zur Salicylsäure in demselben Verhältniß stehend, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure :

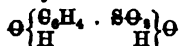
(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 295; Zeitschr. Chem. 1868, 193.

Phenyl-
schwefel-
säuren.
(Phenolsulfo-
säuren.)

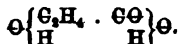
Isäthionsäure



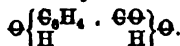
Phenylschwefelsäure



Milchsäure



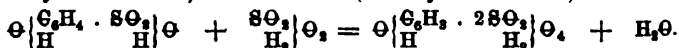
Salicylsäure



Die (von Städel er auch als Phenylensulfonsäure bezeichnete) Phenylschwefelsäure bildet sich ebensowohl durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid wie von Schwefelsäurehydrat auf Phenol; das in grossen, aus haarfeinen Nadeln bestehende Barytsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BaSO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, reagirt völlig neutral, löst sich in $2\frac{1}{4}$ Th. Wasser bei 15° , und verliert durch Verwitterung an der Luft 1 Mol., über Schwefelsäure alles Wasser. Wird die concentrirte Lösung dieses Salzes mit heiss gesättigtem Barytwasser vermischt, so scheidet sich das dem neutralen salicyls. Baryt entsprechende Salz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ba}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, als schwerer, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag ab. Es ist sehr schwer löslich, reagirt alkalisch und die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls violett, aber weniger schön als die des gewöhnlichen Salzes. — Erhitzt man die Phenylschwefelsäure oder Phenol mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die schon von Kekulé und von Weinhold (S. 642) untersuchte, von Ersterem Phenoldisulfosäure, von Letzterem Oxyphenylendisulfonsäure, von Städel er aber Phenetyldisulfonsäure genannte Säure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_7$, nach der Gleichung :

Phenylschwefelsäure
(Phenolmonosulfosäure)
(Phenylensulfonsäure)

Phenoldisulfosäure
(Oxyphenylendisulfonsäure)
(Phenetyldisulfonsäure)



Der *phenetyldisulfons. Baryt*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in kurzen dicken Prismen oder aus saurer Lösung in grossen glas- und perlmutterglänzenden oblongen Tafeln, welche erst bei 225° den ganzen Wassergehalt verlieren. Kocht man die Lösung dieses Salzes mit kohlen. Baryt, so bildet sich ein pulverförmiges, auch in siedendem Wasser schwer lösliches, stark alkalisch reagirendes Barytsalz von

der Formel $C_6H_3Ba_3S_2O_7 + 3H_2O$. Bei 170° verliert dieses Salz $\frac{2}{3}$ und erst bei 225° den Rest des Wassers. Die freie Phenetylsulfonsäure krystallisirt über Schwefelsäure Anfangs in langen seideglänzenden Nadeln und erstarrt dann zu einer sehr zerfließlichen weissen Krystallmasse. Die wässrige Lösung giebt, wie die des Barytsalzes, mit Eisenchlorid eine rubinrothe, die weingeistige Lösung dagegen eine violette Färbung.

Phenyl-
schwefel-
säuren.
(Phenolsulfo-
säuren.)

Nach einer vorläufigen Angabe von A. Waschtschenko-Sachartschenko (1) enthält die von R. Schmitt (2) bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Diazophenylschwefelsäure, $C_6H_4N_2SO_3$, erhaltene braune syrupartige Flüssigkeit mehrere Säuren, von welchen die eine beim längeren Stehen in warzenförmig gruppirten Körnern anschießt und wahrscheinlich mit der Mitscherlich'schen Sulfobenzid-säure, $C_6H_4SO_3$, identisch ist.

E. Menzner (3) untersuchte mehrere Salze der Phenolschwefelsäure (Phenyl oxydschwefelsäure), $C_6H_5SO_4$. Zur Darstellung der Säure wurde ein Gemenge von 1 Aeq. krystallisirtem Phenol und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat auf 100° erhitzt, nach 24 stündigem Stehen mit viel Wasser verdünnt, mit kohlen. Blei neutralisirt und dann das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zuerst in der Wärme, zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure concentrirt. Sie bleibt dann als röthliche, stark sauer reagirende, leicht zerfließliche krystallinische Masse. Die durch Neutralisiren dieser Säure mit den betreffenden Basen erhaltenen Salze sind alle in Wasser löslich, meist krystallisirbar und enthalten mit Ausnahme des Ammoniaksalzes Krystallwasser, welches bei 140° entweicht; nur das Blei- und Kupfersalz lassen sich nicht ohne Zersetzung entwässern. Untersucht wurden :

- (1) Zeitschr. Chem. 1867, 33. — (2) Jahresber. f. 1861, 623. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 175; Zeitschr. Chem. 1867, 607; Chem. Centr. 1868, 606; Bull. soc. chim. [2] IX, 378.

Kalialsalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{KSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, glänzende Nadeln.
Natronsals,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, rhombische Säulen.
Ammoniaksalz,	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, glänzende Nadeln.
Barytsalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BaSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kleine Nadeln.
Kalksalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, Blättchen.
Magnesiumsalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgSO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, rhombische Prismen.
Mangansalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MnSO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, röthliche Prismen.
Zinksalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnSO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, rhombische Prismen.
Bleisalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PbSO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, seideglänzende Nadeln.
Kupfersalz,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, grüne rhombische Prismen.

Oxyphenyl-
endisulfon-
säure.

Nach C. Weinhold (1) entsteht beim Erhitzen von überschüssiger englischer Schwefelsäure mit Phenol neben Phenyloxydschwefelsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_4$, noch eine andere, als *Oxyphenylendisulfonsäure* bezeichnete Säure, welche sich von der ersteren dadurch unterscheidet, daß sie beim Neutralisiren mit kohlen. Blei ein in kaltem Wasser schwer lösliches basisches Bleisalz bildet. Zur Darstellung der Oxyphenylendisulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7$, leitet man auf durch Eis abgekühltes krystallisirtes Phenol den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure. Die sich bildende wachsartige, leicht schmelzbare Masse wird nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade mit viel Wasser verdünnt und mit so viel kohlen. Blei versetzt, daß die freie Schwefelsäure vollständig an Blei gebunden ist. Die vom schwefels. Blei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird nun heiß mit kohlen. Blei vollkommen neutralisirt und heiß filtrirt, wo sich beim Erkalten das basische Bleisalz der Oxyphenylendisulfonsäure in schuppigen Krystallen absetzt. Aus dem gelöst bleibenden sauren Salz gewinnt man durch wiederholtes Neutralisiren mit kohlen. Blei neue Mengen des basischen Salzes. Die daraus durch theilweise Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Oxyphenylendisulfonsäure erstarrt beim längeren Stehen der zum Syrup verdampften Lösung zu farb-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 58; Zeitschr. Chem. 1867, 590; Chem. Centr. 1868, 76; Arch. Pharm. [2] CXXXI, 1; Bull. soc. chim. [2] IX, 142; Ann. ch. phys. [4] XII, 490.

losen, sternförmig gruppirten, seideglänzenden Krystallen, die an der Luft rasch zerfließen, sich auch leicht in Wein-geist lösen, beim Erhitzen schmelzen und oberhalb 100° unter Bildung von Schwefelsäure und Geruch nach Phenol zerfallen. Die Salze sind, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, in Wasser und Alkohol leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar; sie zersetzen sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge auf 180° , liefern aber durch Behandlung mit Salpetersäure, Chlor, chlors. Kali und Salzsäure und auch mit Jodwasserstoffsäure Schwefelsäure. Das Kalisalz, $2\text{C}_6\text{H}_4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in monoklinometrischen Prismen, die den Wassergehalt erst oberhalb 100° verlieren; das Barytsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$, ist in absolutem Alkohol unlöslich und krystallisirt in monoklinometrischen Säulen, die in gelinder Wärme oberflächlich verwittern, die letzten Antheile des Krystallwassers aber erst oberhalb 225° verlieren. Das neutrale Bleisalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten nadelförmig und zerfällt in der wässerigen Lösung leicht in basisches und saures Salz. Das basische Bleisalz, $2\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{Pb}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$, schlägt sich beim Erkalten der wässerigen Lösung des neutralen Salzes in talkartig sich anfühlenden Krystallschuppen nieder. Es bildet sowohl mit oxyphenylendisulfons. Ammoniak wie auch mit essigs. Blei leicht lösliche Doppelverbindungen. Ob die vorstehende Säure Weinhold's mit Kekulé's Phenoldisulfosäure (1) identisch ist, bleibt, wie Kolbe (2) hervorhebt, unentschieden.

Oxyphenyl-
endisulfon-
säure.

Phenylendiäthylaceton, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_2$, bildet sich nach G. Wischin (3) beim Zusammenbringen von Zinkäthyl mit Phtalsäurechlorid nach der Gleichung :

Phenyl-
und
Aethylen-
diäthyl-
aceton.

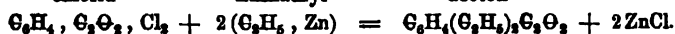
(1) Jahresber. f. 1866, 446. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 63. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 259; Zeitschr. Chem. 1867, 46; 1868, 19; Chem. Centr. 1868, 575; Ann. ch. phys. [4] XIII, 478; Bull. soc. chim. [2] IX, 476.

Phenyl-
und
Aethyl-
diäthyl-
aceton.

Phtalsäure-
chlorid

Zinkäthyl

Phenylendiäthyl-
aceton



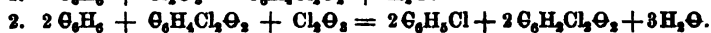
Man vermischt die Lösung des Phtalsäurechlorids in etwa 10 Vol. Benzol bei 15 bis 20° tropfenweise und unter fortwährendem Umschütteln mit dem Zinkäthyl, vermischt nach dem Abgießen des überstehenden Benzols den Kolbeninhalt mit etwas Wasser und reinigt das abgeschiedene braune Oel durch Lösen in Aether, Schütteln mit verdünnter Natronlauge, mit Wasser und schliesslich mit Thierkohle. Die ätherische Lösung setzt dann beim langsamen Verdunsten das Phenylendiäthylaceton in grossen farblosen Krystallen ab, die angenehm fruchtartig riechen, bei 52° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen und mit zweifach-schweflgs. Alkalien keine Verbindung eingehen. — *Aethylendiäthylaceton*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_2$, wird in ganz analoger Weise aus Chlorsuccinyl und Zinkäthyl dargestellt und bildet eine schwach gelblich gefärbte, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche und darin unter-sinkende Flüssigkeit, welche weder krystallisirt, noch un-zersetzt siedet und mit zweifach-schweflgs. Alkalien sich ebenfalls nicht verbindet.

Chinon-
derivate.

L. Carius (1) hat die Bedingungen näher untersucht, unter welchen bei der Darstellung der Trichlorphenomal-säure die schon früher erwähnte (2), für gechlortes Chi-non gehaltene, gelbe krystallisirte Substanz entsteht. Reines chlorigs. Gas (wie es durch Erwärmen auf höchstens 60 bis 70° einer mit 50 Th. chlors. Kali versetzten und mit 100 Th. Wasser verdünnten Lösung von 16 Th. Benzol in 100 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten wird) wird von trockenem Benzol reichlich absorbirt, unter Bildung einer intensiv gelben Flüssigkeit, die den Geruch nach chloriger

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 315; Zeitschr. Chem. 1866, 17; J. pr. Chem. CIII, 55; Chem. Centr. 1867, 849; Ann. ch. phys. [4] XIII, 498; Bull. soc. chim. [2] X, 49. — (2) Jahresber. f. 1866, 563.

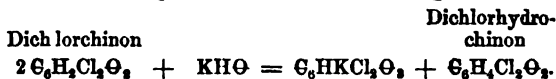
Säure bald verliert. Aus dieser Lösung krystallisirt, nach dem Verdampfen des überschüssigen Benzols, reines *Dichlorchinon*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$, in schönen gelben Krystallen. Unterwirft man, nach dem Einleiten einer grösseren Menge von chloriger Säure, die concentrirtere Lösung (nachdem alle chlorige Säure verändert ist) der Destillation, so geht zuerst Benzol, dann (neben wenig Dichlorchinon) Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, über und der oberhalb 135° siedende Rückstand erstarrt fast ganz zu Krystallen von Dichlorchinon. Die Bildung des Chlorbenzols und des Dichlorchinons, der alleinigen Producte der Reaction, erfolgt nach den Gleichungen :



Leichter und in grösserer Menge läst sich Dichlorchinon und Chlorbenzol neben Trichlorphenomalsäure darstellen, wenn man in mit Glasstöpseln lose verschlossenen Kochflaschen je 48 Grm. Benzol in 300 Grm. Schwefelsäurehydrat löst, mit 150 Grm. Wasser verdünnt, nach dem Erkalten 100 Grm. Benzol zusetzt und nun wie bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure mit dem Eintragen von 150 Grm. fein gepulvertem chlors. Kali verfährt. Bei 18 bis 20° ist nach etwa 8 Tagen die Operation beendigt, man erwärmt alsdann in Wasser eingesenkt auf 60 bis 70° (sollte sich hierbei noch chlorige Säure entwickeln, so müssen die Flaschen sofort abgekühlt werden), verdünnt bis zur Lösung des schwefels. Kali's mit Wasser, trennt durch Abheben die oben aufschwimmende Benzollösung von der sauren wässerigen Flüssigkeit, wäscht erstere wiederholt mit Wasser (um die gelöste, der sauren wässerigen Lösung durch Aether zu entziehende Trichlorphenomalsäure noch zu gewinnen) und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Das in dem Destillationsrückstande enthaltene Dichlorchinon krystallisirt aus heissem Alkohol in stark glänzenden, intensiv gelben kurzen Prismen und Tafeln, welche häufig mit ihren spitzeren Ecken aneinander

Chinon-
derivate.

gereiht sind. Durch Kali- oder Barythydrat wird das Dichlorchinon selbst in sehr verdünnter Lösung rasch verändert, indem sich die Flüssigkeit intensiv grün oder bei überschüssigem Alkali braun färbt. Es bildet sich hierbei, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung :



Dichlorhydrochinon und eine leicht veränderliche, noch nicht näher untersuchte chlorhaltige Säure. Erwärmt man Dichlorchinon mit gesättigtem Barytwasser im Verhältniß von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2 : 2\text{BaH}\Theta$, fällt dann den Baryt mit Schwefelsäure aus, so läßt sich dem Filtrat mittelst Aether Dichlorhydrochinon neben einer humusartigen Materie entziehen, während die wässerige Lösung wenig einer leicht löslichen amorphen Säure enthält.

H. Koch (1) hat einige Derivate des Chloranils und der Chloranilsäure untersucht. Zur Darstellung des Chloranils (2) ist es nach Ihm zweckmäßig statt des Phenylalkohols Phenylschwefelsäure anzuwenden. Man bringt dieselbe mit concentrirter Salzsäure gemischt in eine geräumige Porcellanschale und setzt nach und nach Stückchen von geschmolzenem chlors. Kali zu, Anfangs vorsichtig bis sich die Mischung gebräunt und verdickt hat, dann unter Erwärmung so lange, bis sich Krystalle von rohem Chloranil abzuschcheiden beginnen. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol sind dieselben zur Darstellung des chloranils. Kali's hinreichend rein. Man trägt sie zu diesem Zweck, mit Alkohol befeuchtet, in sehr verdünnte, auf 50° erwärmte Kalilauge (etwa 1 pC. Kalihydrat enthaltend) so lange unter Schütteln ein, bis nichts mehr aufgenommen wird, filtrirt noch warm, verdampft auf die Hälfte und setzt

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 583; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 202; Chem. Centr. 1868, 918; Bull. soc. chim. [2] X, 70. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., V, 667; Jahresber. f. 1863, 391.

dann tropfenweise concentrirte Kalilauge zu, bis eine rasch abgekühlte Probe in Krystallen anschießt. Das Salz krystallisirt dann in einigen Stunden in schön purpurroth gefärbten Prismen aus; der Rest wird aus der Mutterlauge durch Verdampfen und Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. — Wird chloranils. Kali mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, so bildet sich Chloranil, nach der Gleichung :



Das Chloranil läßt sich daher mit der Formel $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$, Cl_2 als Chloranilsäurechlorid betrachten. Der Versuch, das entsprechende Cyanid (durch Behandeln von Chloranil mit Cyankalium und Weingeist) darzustellen, führte wegen der leichten Zersetzbarkeit der entstehenden Verbindung zu keinem bestimmten Resultat. Der Einwirkung von Reducationsmitteln unterworfen, geht die Chloranilsäure durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in *Hydrochloranilsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$, über. Man erhält dieselbe, indem man in eine mit Salzsäure schwach angesäuerte (und durch zeitweiligen Zusatz von Säure sauer zu erhaltende) wässrige Lösung von Chloranilsäure oder chloranils. Kali nach und nach Natriumamalgam einträgt, bis die Lösung sich entfärbt hat und die Wasserstoffentwicklung beginnt, worauf nach einiger Zeit die Säure auskrystallisirt, die man mit kaltem Wasser abwascht, zwischen Papier preßt und über Schwefelsäure im Vacuum trocknet. Noch rascher erfolgt die Umwandlung durch Zinn und Salzsäure; hierbei entsteht aber leicht, wenn nicht von Anfang eine heftige Wasserstoffentwicklung stattfindet, ein intermediäres Product, das die Flüssigkeit grün färbt und sich nach dem Verdünnen mit Wasser als grünes, an der Luft sich röthendes zinnhaltiges Pulver abscheidet. Die Chloranilsäure geht ferner in Hydrochloranilsäure über, wenn sie mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefliger Säure mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird. Nach der Entfärbung der Flüssigkeit öffnet man die abgekühlte Röhre,

Chinon-
derivate.

entfernt die überschüssige schweflige Säure durch einen Strom von Kohlensäure und läßt die Lösung bei Luftabschluß krystallisiren. Die Hydrochloranilsäure bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die sich im trockenen Zustand unverändert erhalten, durch feuchte Luft, Chlor oder Brom aber rasch (nach vorhergegangener schwarzer Färbung) in Chloranilsäure zurückverwandelt werden, weshalb die Darstellung von Salzen auch nicht gelingt. Chlorbaryum und schwefels. Kupfer fallen aus der Lösung bei Zusatz von Ammoniak grüne Niederschläge, die sich an der Luft bräunen; salpeters. Silber wird schnell reducirt. — Eine Mischung von 1 Mol. Hydrochloranilsäure mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erwärmt sich unter Bräunung und reichlicher Entwicklung von Salzsäure und verflüssigt sich zuletzt. Erhitzt man nun, so destillirt mit den Salzsäuredämpfen Phosphoroxychlorid, bis der Retorteninhalt fest geworden ist, worauf erst in höherer Temperatur nochmals Phosphoroxychlorid und zuletzt ein farbloses Sublimat erscheint. Der theilweise verkohlte Rückstand giebt bei der Behandlung mit Wasser eine gelbgefärbte Lösung, aus welcher nach dem Verdunsten *Hydrochloranilsäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{Cl}_2$, in farblosen Nadeln anschießt. Es ist beständiger als die Säure, löst sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe und läßt sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Die Lösungen werden erst nach längerer Zeit unter Bildung von Chloranilsäure zersetzt; Eisenchlorid färbt dieselben dunkelgrün. Die Bildung dieses Chlorides, das sich von dem isomeren Tetrachlorhydrochinon sogleich durch seine Leichtlöslichkeit im Wasser unterscheidet, entspricht der Gleichung :



Die in zwei Phasen erfolgende Entwicklung des Phosphoroxychlorides läßt vermuthen, daß anfänglich eine Verbindung des Chlorides mit Phosphoroxychlorid entsteht. — Wird die Hydrochloranilsäure in einem Strom von trockenem Chlor im Wasserbad erhitzt, so geht sie unter Ent-

wickelung von Salzsäure und Bildung eines flüchtigen stark riechenden Oeles in eine rothe schmierige Masse über, die im Vacuum über Aetzkalk erhärtet, an der Luft aber schnell zerfließt und sich in Wasser mit rother Farbe löst. Salpeters. Silber fällt aus dieser Lösung einen braunen krystallinischen Niederschlag von der Formel $C_6Cl_4Ag_2O_4$, der an trockener Luft unveränderlich ist und bei raschem Erhitzen verpufft. Das durch Chlor erhaltene Zersetzungsproduct scheint daher *Dichlorhydrochloranilsäure* zu sein; durch Wasser und durch Basen wird dieselbe in der Siedehitze in Chloranilsäure zurückverwandelt. — Auch mit Brom scheint sich die Chloranilsäure direct zu verbinden. Erwärmt man die trockene Säure mit überschüssigem Brom und verdampft den nicht gebundenen Antheil desselben unter Zusatz von Wasser, so scheidet sich eine geringe Menge einer öligen, allmählig erstarrenden Verbindung von der wahrscheinlichen Formel $C_6Cl_2H_2Br_2O_4 + H_2O$ (Chloranilsäure + Br_2) ab; die wässrige Flüssigkeit enthält reichliche Mengen von Bromwasserstoff und Oxalsäure, die von einer tiefer gehenden Einwirkung herrühren. — Koch hat ferner constatirt, daß Hydrochloranil (Tetrachlorhydrochinon) durch Kalilauge nicht zersetzt wird. Aus der bei Luftabschluß bereiteten gesättigten Lösung krystallisirt ein farbloses Salz, welches in Berührung mit Säuren unter Abscheidung von Hydrochloranil zerfällt und an der Luft in chloranils. Kali übergeht (vgl. S. 652). — Auf die theoretischen Betrachtungen, die Koch an diese Resultate anknüpft, können wir nur hinweisen.

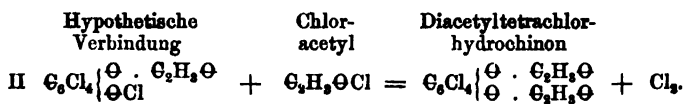
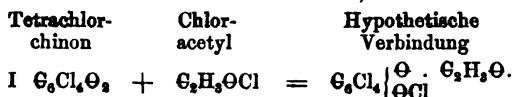
Eingehender sind die Derivate des Tri- und Tetrachlorchinons von C. Graebe (1) untersucht worden. Er stellte das Chloranil dar durch allmähliges Eintragen einer Mischung von 1 Th. kryst. Phenylalkohol und 4 Th. chlors.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 1; im Auszug J. pr. Chem. CV, 22, mit Bemerkungen von O. L. Erdmann; Zeitschr. Chem. 1868, 464; Chem. Centr. 1868, 915, 930; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. 1867, 39.

Chinon-
derivate.

Kali in gelinde erwärmte, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte rohe Salzsäure, weiteren Zusatz von chlores. Kali in kleinen Antheilen, bis die ausgeschiedenen Krystalle sich gelb gefärbt hatten, Waschen derselben mit kaltem Wasser und schließliches Digeriren mit kaltem Alkohol, so lange dieser sich noch färbte. Dieses krystallisirte Chloranil (und eben so das aus Phenylschwefelsäure oder Salicin dargestellte) ist nicht reines Tetrachlorchinon, sondern ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Tri- und Tetrachlorchinon, welche sich nicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol, leicht aber nach der vorläufigen Umwandlung in die entsprechenden Hydrochinone trennen lassen. Man suspendirt die Krystallmasse in Wasser, sättigt mit schwefliger Säure, überläßt 24 Stunden der Ruhe, erhitzt wenn Entfärbung eingetreten ist, zum Sieden, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, welches den größten Theil des Trichlorhydrochinons aufnimmt und das Tetrachlorhydrochinon gemengt mit wenig Trichlorhydrochinon zurückläßt. Das Trichlorhydrochinon schießt aus der Lösung in großen Krystallen an. Läßt man in das heiße Filtrat langsam Salpetersäure eintropfen, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickoxyd sogleich Trichlorchinon in gelben Krystallen aus; dieselbe Behandlung wendet man zweckmäßig auch für die Mutterlauge des krystallisirten Trichlorhydrochinons an (statt der Salpetersäure kann Eisenchlorid benutzt werden). Das Tetrachlorhydrochinon wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Essigsäure oder Benzol gereinigt, aber nicht völlig frei von dem hartnäckig anhaftenden Trichlorhydrochinon erhalten; durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Salzsäure und chlores. Kali geht es in Tetrachlorchinon über. Mono- und Dichlorchinon finden sich in dem aus Phenol dargestellten Chloranil nicht. — *Tetrachlorchinon*. Phosphorchlorid wirkt auf Tetrachlorchinon erst bei 180° unter Bildung von Phosphoroxychlorid und kohligen Producten. Eine glattere Reaction erfolgt bei Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid. Erhitzt man

1 Th. Tetrachlorchinon, $2\frac{1}{2}$ Th. Fünffach-Chlorphosphor und $2\frac{1}{2}$ Th. Phosphoroxychlorid zwei bis drei Stunden auf 180 bis 200°, so erhält man als Producte, neben Salzsäure und freiem Chlor, Phosphoroxychlorid und in langen gelben Nadeln krystallisirtes Perchlorbenzol, C_6Cl_8 . Die Umsetzung erfolgt daher nach der Gleichung $\text{C}_6\text{Cl}_4\Theta_2 + 2\text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{Cl}_8 + \text{Cl}_2 + 2\text{POCl}_3$. Da das Trichlorchinon bei gleicher Behandlung ebenfalls Perchlorbenzol bildet (S. 653), so kann zur Darstellung des letzteren das (von Graebe als Chloranil bezeichnete) Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon verwendet werden. — Mit dem doppelten Gewicht Chloracetyl im geschlossenen Rohr auf 160 bis 180° erhitzt, verschwindet das Tetrachlorchinon unter reichlicher Bildung von Salzsäure, und der erstarrte Röhreninhalt hinterläßt nach dem Waschen mit Wasser und Natronlauge glänzende prismatische Krystalle, welche durch Sublimation gereinigt werden können und in allen Eigenschaften mit dem unten beschriebenen Diacetyltetrachlorhydrochinon (S. 652) übereinstimmen. Die Bildung desselben erfolgt nach Graebe in zwei Phasen, nach den Gleichungen :

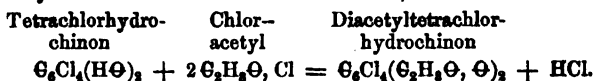


Das abgeschiedene Chlor scheint weiter auf das Acetylchlorid einzuwirken. Trichlorchinon bildet mit Chloracetyl dieselbe Verbindung. — Es ist S. 650 angegeben, daß Trichlorchinon bei der Behandlung mit schwefliger Säure in Trichlorhydrochinon, Tetrachlorchinon in Tetrachlorhydrochinon übergeht, und daß das gewöhnliche Chloranil die beiden Hydrochinone liefert. Als solche Gemenge erkannte nun Graebe bei der Wiederholung von Hesse's Versuchen (1) die von Demselben durch Einwirkung von

(1) Jahresber. f. 1860, 283, 284.

Chinon-
derivate.

schwefliger Säure auf Chloranil in alkoholischer und in essigs. Lösung erhaltenen und als Ditetrachloräthylhydrochinon und Ditetrachloracetylhydrochinon beschriebenen Verbindungen; durch kochendes Wasser lassen sie sich in Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon zerlegen. *Tetrachlorhydrochinon*. Der Wasserstoff des Tetrachlorhydrochinons läßt sich durch Metalle oder organische Radicale ersetzen. Das aus der Lösung in Kalilauge krystallisirende Salz (S. 649) hat nach Graebe's Vermuthung die Formel $C_6Cl_4(K\Theta)_2$, läßt sich aber wegen seiner leichten Veränderlichkeit nicht rein darstellen. Erhitzt man aber Tetrachlorhydrochinon mit 2 Mol. Kalihydrat, etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl und eben so viel Alkohol (als Jodäthyl) 2 bis 3 Stunden auf 130° bis 140° , so bildet sich neben Jodkalium *Tetrachlorhydrochinondiäthyläther*, $C_6Cl_4(C_2H_5O)_2$, welcher nach dem Verdampfen der Mischung durch Auslaugen mit Wasser isolirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird (enthielt das Tetrachlorhydrochinon niedrigere Chlorverbindungen, so gehen die entsprechenden Aethylverbindungen in das Product über). Der Tetrachlorhydrochinondiäthyläther krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 112° schmelzen, ohne Zersetzung sublimiren, sich in Wasser nicht lösen und auch in kaltem Alkohol nur wenig, reichlich aber in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Seine Bildung aus dem Kalisalz entspricht der Gleichung $C_6Cl_4(K\Theta)_2 + 2 C_2H_5J = C_6Cl_4(C_2H_5O)_2 + 2KJ$. Von kochender Kalilauge wird er nicht angegriffen, von kalter rauchender Salpetersäure unzersetzt gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 130 bis 140° erfolgt Rückbildung von Tetrachlorhydrochinon und Jodäthyl. *Diacetyltetrachlorhydrochinon*, $C_6Cl_4(C_2H_3O, \Theta)_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorhydrochinon schon in der Kälte, nach der Gleichung:



Man vollendet die Reaction durch Erhitzen mit überschüssigem Chloracetyl, destillirt den Ueberschuss desselben ab und reinigt das Product durch Waschen mit Wasser und Natronlauge und schließliches Sublimiren. Es bildet farblose glänzende Nadeln, bei 245° schmelzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, reichlich in siedendem Alkohol. Gegen Kalilauge und kalte Salpetersäure verhält es sich wie die Aethylverbindung, durch heiße rauchende Salpetersäure wird es unter Zerstörung der Acetylgruppen in Tetrachlorchinon verwandelt. Erhitzt man eine Mischung von Tetrachlorhydrochinon mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor, so destillirt unter Entwicklung von Salzsäure Phosphoroxychlorid und zuletzt sublimirt Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , gebildet nach der Gleichung $C_6Cl_4(H\Theta)_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2P\Theta Cl_3 + 2HCl$. *Trichlorchinon*. Das in oben angegebener Weise dargestellte Präparat fand Graebe in allen Eigenschaften mit den von Städeler (1) aus Chinasäure erhaltenen übereinstimmend (Schmelzpunkt 164 bis 166°, nach Städeler 160°). Es wird von verdünnter Kalilauge grün gefärbt und dann mit rothbrauner Farbe gelöst unter Bildung von Chloranilsäure, deren Kalisalz sich nach einiger Zeit in Nadeln abscheidet:

Trichlorchinon

Chloranils. Kali



Fünffach-Chlorphosphor wirkt unter gewöhnlichem Druck auf das Trichlorchinon nicht ein; erhitzt man die Mischung unter Zusatz von Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf 180 bis 200°, so wird das Trichlorchinon in Perchlorbenzol verwandelt, nach der Gleichung $C_6Cl_3H\Theta_3 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2P\Theta Cl_3 + HCl$. Mit Chloracetyl bildet es wie das Tetrachlorchinon Diacetyltetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_3H\Theta_3 + 2C_2H_3\Theta Cl = C_6Cl_4(C_2H_3\Theta, \Theta)_2 + HCl$. Das *Trichlorhydrochinon*, $C_6Cl_3H\Theta_3$, wird nach dem

(1) Jahresber. f. 1849, 321.

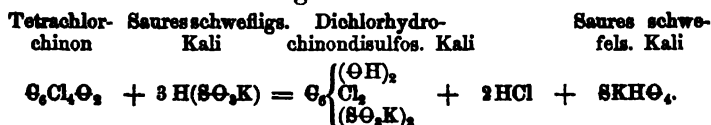
Chinon-
derivate.

oben angegebenen Verfahren in großen glänzenden Prismen erhalten, die an der Luft trüb werden. Es schmilzt bei 134° , löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem (worin es zuerst schmilzt) und sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung bräunt sich allmählig an der Luft, durch Bildung von Hexachlorchinhydron. Essigs. Blei fällt aus derselben das in Essigsäure leicht lösliche Bleisalz $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}\Theta_2\text{Pb}_2$, das sich im feuchten Zustand an der Luft dunkel färbt. — Gegen Kalilauge verhält sich das Trichlorhydrochinon wie das Trichlorchinon. Erhitzt man es mit Kalihydrat und Jodäthyl im geschlossenen Rohr, so bildet sich der durch Destillation oder Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Diäthyläther, $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\Theta)_2$, der in langen Nadeln krystallisirt, bei $68^{\circ},5$ schmilzt und in seinem Verhalten dem Aether des Tetrachlorhydrochinons ähnlich ist. *Diacetyltrichlorhydrochinon*, $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\Theta, \Theta)_2$, wird wie die entsprechende Verbindung des Tetrachlorhydrochinons erhalten, von welcher es durch etwas größere Löslichkeit in Alkohol und Aether abweicht. Es schmilzt bei 153° und sublimirt in farblosen Nadeln. Oxydationsmittel verwandeln das Trichlorhydrochinon in Trichlorchinon oder bei ungenügender Einwirkung in Hexachlorchinhydron, $\text{C}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_4\Theta_4$, das sich (besonders bei Anwendung von kalter Salpetersäure) in langen schwarzen Nadeln abscheidet. Mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, geht das Trichlorhydrochinon in Penta- und Perchlorbenzol über. Dagegen gelingt es nicht, das Chlor in demselben durch nascirenden Wasserstoff (Behandlung mit Natriumamalgam) zu ersetzen; nur kleine Mengen von Dichlorhydrochinon scheinen sich hierbei zu bilden.

Bezüglich der Chloranilsäure und Hydrochloranilsäure bestätigt Graebe die Angaben von Koch (S. 646). Nach ihm liefert die Chloranilsäure (Dichlordioxychinon), wenn sie mit 4 bis 5 Mol. Fünffach-Chlorphosphor unter Zusatz von Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf 100°

erhitzt wird, direct Perchlorbenzol. Die Hydrochloranilsäure' (Dichlortetraoxybenzol) geht beim Erhitzen mit etwas mehr als 4 Mol. Chloracetyl auf 100° im geschlossenen Rohr in *Tetraacetylhydrochloranilsäure*, $C_6Cl_2(C_2H_3O \cdot \Theta)_4$, über, welche nach dem Verdunsten des überschüssigen Chloracetyls krystallisirt zurückbleibt und durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Sie bildet farblose Nadeln, bei 235° schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Von Kalilauge wird sie nur in der Siedehitze langsam in Chloranilsäure und Essigsäure zerlegt. — Bei der unvollständigen Reduction der Chloranilsäure durch schweflige Säure, so wie bei der Oxydation der Hydrochloranilsäure durch Einwirkung der Luft entsteht *Tetrachlortetraoxychinhydron*, $C_{12}Cl_4H_6O_8$, welches in feinen schwarzen Nadeln krystallisirt. Durch Oxydation geht es in Chloranilsäure, durch weitere Behandlung mit schwefliger Säure in Hydrochloranilsäure über.

Graebe beschreibt ferner einige Sulfosäuren, die sich von Tetrachlorchinon ableiten (1). Das von Hesse als Disulfodichlorsalicyls. Kali aufgeführte Salz ist nach Seiner Analyse *Dichlorhydrochinondisulfos. Kali*, $C_6Cl_2S_2H_2K_2O_8$. Es entsteht bei dem Eintragen von Tetrachlorchinon in eine erwärmte verdünnte Lösung von saurem schwefligs. Kali nach der Gleichung :

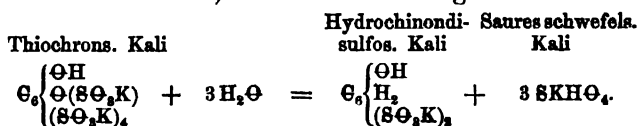


Für die Darstellung des *thiochrons. Kali's* fand Graebe es zweckmäßigs, das Tetrachlorchinon in einer schwach er-

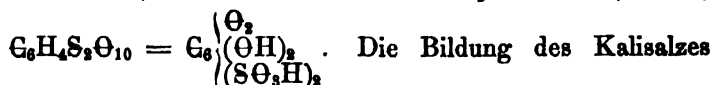
(1) Vgl. die Resultate von Hesse, Jahresber. f. 1859, 304; f. 1860, 279; von Greiff, Jahresber. f. 1863, 391.

Chinon-
derivate.

wärmten verdünnten Lösung von neutralem schweflgs. Kali bis zur Sättigung zu lösen und nach dem Erkalten die schweren gelben Krystalle des thiochrons. Salzes von den leichteren weissen des gleichzeitig gebildeten vorhergehenden durch Schlämmen zu trennen; durch Umkrystallisiren aus Wasser und Auskochen mit Alkohol wird der Rest des letzteren entfernt. Das lufttrockene thiochrons. Kali entspricht der Formel $C_6H_2S_2K_4O_{17} + 4H_2O$ und verliert bei 130° 3 Mol. Krystallwasser. Bei seiner Bildung wird das Chlor des Tetrachlorchinons durch die Gruppe SO_3K ersetzt und der so gebildete Körper, $C_6\left\{\begin{smallmatrix} O_2 \\ (SO_3K)_4 \end{smallmatrix}\right.$, verbindet sich mit 1 Mol. saurem schweflgs. Kali; Graebe legt demselben daher die Constitutionsformel $C_6\left\{\begin{smallmatrix} OH \\ O(SO_3K) \\ (SO_3K)_4 \end{smallmatrix}\right.$ bei. Mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 130° bis 140° erhitzt, zerfällt es in hydrochinondisulfos. und saures schwefels. Kali, nach der Gleichung :

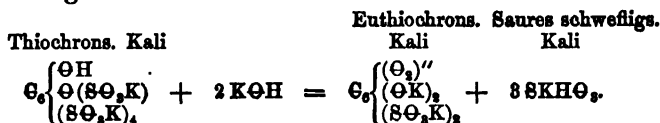


Dieselbe Zersetzung erfährt das krystallisirte Salz bei raschem Erhitzen auf 200° und in verdünnter salzs. Lösung schon bei 100° . Hydrochinondisulfos. Kali entsteht aus dem thiochrons. Kali auch, neben saurem schweflgs. Kali, durch die Einwirkung von Reductionsmitteln (Kochen der Lösung mit Zinkstaub, oder Behandeln mit Natriumamalgam und Salzsäure). Die Darstellung anderer thiochrons. Salze gelang nicht. — Die *Euthiochronsäure*, für welche Hesse die Formel $C_6H_4S_2O_8$, Greiff die Formel $C_6H_6S_2O_{10}$ aufgestellt hatte, ist nach Graebe *Dioxychinondisulfosäure*,

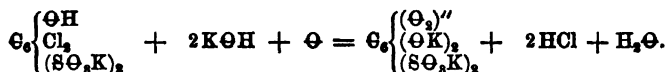


durch Einwirkung von Alkalien auf das thiochrons. oder das dichlorhydrochinondisulfos. Kali (bei diesem unter Mit-

wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs) erfolgt nach den Gleichungen : Chinon-
derivate.



Dichlorhydrochinon-
disulfos. Kali



Die freie Euthiochronsäure wird durch genaue Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung, zuletzt über concentrirter Schwefelsäure, in zerfließlichen gelben Nadeln erhalten, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Von den Salzen untersuchte Graebe

das Kalisalz, $\text{C}_6\text{K}_4\text{S}_2\Theta_{10} + 2 \text{H}_2\Theta.$

„ Natronsalz, $\text{C}_6\text{Na}_4\text{S}_2\Theta_{10} + \text{H}_2\Theta.$

„ Barytsalz, $\text{C}_6\text{Ba}_4\text{S}_2\Theta_{10} + 4 \text{H}_2\Theta.$

„ Silbersalz, $\text{C}_6\text{Ag}_4\text{S}_2\Theta_{10}.$

Bei der Behandlung mit Reductionsmitteln geht die Euthiochronsäure in das entsprechende Hydrochinon, die *Hydroeuthiochronsäure* oder *Tetraoxybenzoldisulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\Theta_{10}$

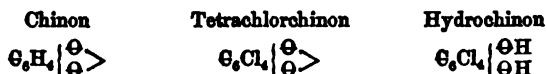
$= \text{C}_6 \left\{ \begin{array}{c} (\Theta \text{H})_4 \\ (\text{S}\Theta_2\text{H})_2 \end{array} \right\},$ über. Man erhält das Kalisalz derselben,

$\text{C}_6\text{H}_4\text{K}_2\text{S}_2\Theta_{10} + 2 \text{H}_2\Theta,$ indem man das euthiochrons. Kali mit Zinn und Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung kocht und das Filtrat verdampft, in farblosen Prismen, die sich im feuchten Zustand sehr leicht unter Röthung oxydiren. Es ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Die Lösung besitzt stark reducirende Eigenschaften, wird bei Gegenwart von freiem Alkali schon an der Luft oxydirt, und reducirt salpeters. Silber in der Kälte und salpeters. Quecksilberoxydul in der Siedehitze unter Bildung eines in mennigrothen Nadeln krystallisirenden, noch nicht untersuchten Salzes; durch Eisenchlorid wird sie dunkel braunroth gefärbt. Das in gleicher Weise darzustellende Natronsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{S}_2\Theta_{10} + 2 \text{H}_2\text{O},$ verhält

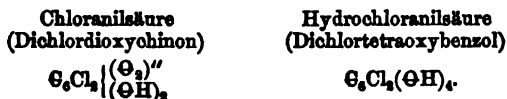
Chinon-
derivate.

sich ebenso. — Die aus der Thiochronsäure durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure entstehende Säure ist von der Hydrochinondisulfosäure, welche nach Hesse bei der Behandlung von Chinasäure mit Schwefelsäure entsteht, verschieden. Graebe bezeichnet sie als β *Hydrochinondisulfosäure*, die von Hesse beschriebene als die α *Hydrochinondisulfosäure*. Die freie Säure, $C_6H_6S_2O_8$, wird erhalten, indem man das Kalisalz mit basisch-essigs. Blei fällt, den weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das zur Syrupsconsistenz verdampfte Filtrat über Schwefelsäure eintrocknet. Sie krystallisirt in zerfließlichen Tafeln und ist leicht in Alkohol, nicht aber in Aether löslich. Ihre stark sauer reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Das Kalisalz, $C_6H_4K_2S_2O_8 + 4H_2O$, schiefst aus der heissen wässrigen Lösung in grossen Prismen mit schiefer Endfläche an; es verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser, löst sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser und nicht in Alkohol. Die neutral reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium keine Fällung und reducirt Quecksilberchlorid zu Chlortür, salpeters. Silberoxyd und salpeters. Quecksilberoxydul in der Wärme zu Metall. — Trichlorchinon wird von einer neutralen Lösung von schwefl. Kali unter Bildung von *trichlorhydrochinonsulfos.* und *euthiochrons.* Kali aufgenommen, von welchen das erstere in farblosen mikroskopischen Krystallen von der Formel $C_6H_2Cl_3KS_2O_8 + H_2O$ anschiesst. Sein Verhalten ist dem des vorhergehenden Kalisalzes ähnlich, doch ist es in Alkohol löslich. Die mit Kalilauge versetzte Lösung färbt sich bei Luftzutritt roth und lässt allmählig monochlordioxychinonsulfos. Kali auskrystallisiren. Die freie *Trichlorhydrochinonsulfosäure*, $C_6H_2Cl_3S_2O_8$, wie die vorhergehenden aus dem Bleisalz zu erhalten, krystallisirt in zerfließlichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Das *monochlordioxychinonsulfos. Kali*, $C_6H_3ClK_2S_2O_8 + 2H_2O$,

krystallisirt aus der der Luft ausgesetzten, mit Kalilauge gemischten Lösung des trichlorhydrochinonsulfos. Kali's in rothen Nadeln, indem gleichzeitig gelbbraun gefärbte (nicht untersuchte) Salze entstehen, die in der Mutterlauge zurückbleiben. Es ist leicht in heißem und kaltem Wasser, weniger in alkalischen Flüssigkeiten und nicht in Alkohol löslich. Chlorcalcium fällt aus der wässerigen Lösung einen rothvioletten Niederschlag. Salzsäure scheidet aus der concentrirten Lösung das saure Salz, $C_6ClH_2KS\Theta_7$, als krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser mit blutrother Farbe löst und aus der heiß gesättigten Lösung in gelben Blättchen krystallisirt. Durch Zinn und Salzsäure wird das neutrale Salz zu einer farblosen, noch nicht untersuchten Verbindung reducirt. — Graebe zieht aus den hier dargelegten Thatsachen den Schluss, daß die Constitution des Chinons, der Chlorchinone und des Hydrochinons durch die Formeln :



auszudrücken ist, welche zeigen, daß in dem Chinon und den Chlorchinonen die beiden Sauerstoffatome unter sich verbunden sind, in dem Hydrochinon dagegen durch den Hinzutritt des Wasserstoffs dieser Zusammenhang aufgehoben ist. Dieselbe Beziehung besteht zwischen der Chloranilsäure und der Hydrochloranilsäure :



Bei dem Ersatz des Sauerstoffs im Tetrachlorchinon durch Chlor kann daher auch nicht die Verbindung C_6Cl_6 , sondern nur Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , neben freiem Chlor entstehen. Bezüglich weiterer Betrachtungen Graebe's über die Constitution der Chinongruppe verweisen wir auf die Abhandlung.

Tolyl-,
Benzyl- und
Kresylver-
bindungen.
Toluol.

Berthelot (1) hat gefunden, daß die Synthese des Toluols aus Grubengas und Benzol, welche ihm in der früher angegebenen Weise (2) nicht gelang, dennoch durch trockene Destillation realisirt werden kann, wenn die beiden Kohlenwasserstoffe im nascirenden Zustande auf einander einwirken. Destillirt man eine innige Mischung von 2 Th. trockenem essigs. und 1 Th. trockenem benzoës. Natron, so enthält das ölige Destillat neben Benzol, Aceton und Acetobenzon Toluol und dessen höhere Homologen. Berthelot vermuthet, daß in der Steinkohle ebenfalls Substanzen enthalten sind, welche Grubengas und Benzol liefern, aus denen das Toluol als secundäres Product entsteht.

Chlorderivate
des Toluols.

Von den vier der Theorie nach möglichen isomeren Chlorderivaten des Toluols von der Formel $C_7H_5Cl_3$:

Trichlor- toluol	Benzotri- chlorid	Dichlorbenzyl- chlorid	Chlorbenzylal- chlorid
$C_6H_2Cl_3(6H_3)$	$C_6H_5(6Cl_3)$	$C_6H_2Cl_2(6H_2Cl)$	$C_6H_4Cl(6HCl_2)$
Siedep. 235°	214°	241°	234°

waren bisher nur die beiden ersten mit Sicherheit bekannt (3); nach F. Beilstein und A. Kuhlberg (4) lassen sich auch die beiden anderen leicht und willkürlich darstellen. — Das *Trichlortoluol*, $C_6H_2Cl_3 \cdot 6H_3$, erhält man leicht durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol, bis 100 Th. des letzteren das Gewicht von 215,5 Th. angenommen haben. Es hat die von Limpricht angegebenen Eigenschaften und zeichnet sich durch große Beständigkeit aus; nach Janasch (vgl. S. 412) wird es durch Chromsäure in Trichlordracylsäure, $C_6H_2Cl_3 \cdot 6O_2H$, verwandelt. — *Dichlorbenzylchlorid*, $C_6H_2Cl_2 \cdot 6H_2Cl$, gewinnt man durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot 6H_2Cl$, oder zweckmäßiger durch

(1) In der S. 600 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1866, 547. — (3) Jahresber. f. 1866, 513. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 317; J. pr. Chem. CIV, 283; Zeitschr. Chem. 1867, 513; Bull. soc. chim. [2] IX, 62; N. Petersb. Acad. Bull. XII, 547.

Chlorderivate
des Toluols.

Behandeln von Dichlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 \cdot \text{GH}_3$, mit Chlor in der Siedehitze. Es siedet ohne Zersetzung bei 241° und enthält ein lose gebundenes, durch doppelte Zersetzung leicht austauschbares Chloratom. Erhitzt man es z. B. mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali, so bildet sich Chlorkalium und *essigs. Paradichlorbenzyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 \cdot \text{GH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. — Das *Chlorbenzylalchlorid* (gechlortes Bittermandelölchlorid), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{GHCl}_2$, entsteht, wenn man in mit Jod versetztes Benzylalchlorid (Bittermandelölchlorid) Chlor einleitet, oder leichter wenn man auf Chlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{GH}_3$, in der Siedehitze Chlor einwirken läßt. Es siedet unzersetzt und constant bei 234° , zerfällt mit Wasser bei 170° unter Bildung von *Parachlorbenzoëaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CHO}$, und wird durch Chromsäure zu *Parachlorbenzoëssäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, oxydirt. — Das *Benzotrichlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$, erhält man sehr leicht vollkommen rein, wenn man in siedendes Toluol so lange Chlor einleitet, als das Product noch eine Zunahme des Gewichts zeigt. Es siedet constant bei 213 bis 214° , zerfällt mit Wasser bei 150° unter Bildung von Benzoëssäure, welche, neben secundär auftretender Chlorbenzoëssäure, auch bei der Oxydation mittelst Chromsäure entsteht. — *Nitrobenzotrichlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CCl}_3$, bildet sich, wie es scheint, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzotrichlorid, zersetzt sich aber mit Wasser sogleich in Nitrobenzoëssäure und Salzsäure. — *Nitrobenzylalchlorid* (nitriertes Bittermandelölchlorid), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{GHCl}_2$, bildet sich beim Eintropfen von aus Bittermandelöl bereitetem Benzylalchlorid (Chlorobenzol), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{GHCl}_2$, in rauchende Salpetersäure als schweres, nicht rein zu gewinnendes Oel, welches durch Oxydation mit Chromsäure in Nitrobenzoëssäure übergeht. Diese Säure entsteht auch aus dem Nitrobittermandelöl durch Oxydation mittelst Chromsäure. — *Nitrobenzonitril*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CN}$, hat dieselben Eigenschaften, gleichgültig ob es durch Nitrirung des Benzonitrils oder aus dem Amid der Nitrobenzoëssäure durch Erwärmen mit Fünffach-Chlorphosphor dar-

Chloride des Toluols. gestellt ist. Durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wird es in Amidobenzoëssäure übergeführt.

Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol setzen sich, nach O. Pieper (1), beim Stehen Krystalle ab, die nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff ziemlich große durchsichtige Prismen bilden. Sie schmelzen bei 150° , erstarren erst wieder in weit niedriger Temperatur und destilliren wie es scheint unzersetzt. Sie lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff und entsprechen der Formel $C_7H_5Cl_3$. Durch Wasser oder Weingeist wird diese Verbindung selbst bei 16 stündigem Erhitzen auf 200° nur unvollkommen zersetzt; mit weingeistiger Natronlauge zerfällt sie unter Bildung eines braunen Oels und einer krystallisirbaren Säure, die nach ihrem Schmelzpunkt (203°) und ihrem Chlorgehalt Dichlordracylsäure, $C_7H_4Cl_2O_2$, zu sein scheint. Das durch Lösen in Aether und durch Destillation gereinigte braune Oel ist dann farblos, siedet bei 280 bis 290° und entspricht der Formel $C_7H_4Cl_4$. Es ist verschieden von den bisher beschriebenen gleich zusammengesetzten Körpern.

Bromtoluol
und
Brombenzyl.

A. Kekulé (2) hat durch Vergleichung der Eigenschaften des Bromtoluols und des Brombenzyls nachgewiesen, daß beide Körper nur isomer und nicht identisch sind. Das durch directe Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzylalkohol erhaltene *Brombenzyl* ist eine farblose, an der Luft etwas rauchende Flüssigkeit, von Anfangs aromatischem, an Kresse und Senföl erinnerndem, die Augen heftig zu Thränen reizendem Geruch. Es siedet bei 197 bis $199^{\circ},5$ (corr. bei $201,5$ bis $202^{\circ},5$) und hat das spec. Gew. $1,4380$ bei 22° . Es zersetzt sich schon in der Kälte in alkoholischer Lösung mit essigs. Silber, Natriumalkoho-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 304; Zeitschr. Chem. 1867, 408; J. pr. Chem. CII, 188; Bull. soc. chim. [2] IX, 239. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 188.

lat, essigs. Kali, Cyankalium, Schwefelkalium u. s. w. und erstarrt mit weingeistigem Ammoniak nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse von Tribenzylamin. — Das *Bromtoluol* ist eine schwach aromatisch, dem Toluol etwas ähnlich riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe zwar etwas, aber sehr unbedeutend zu Thränen reizen. Es siedet bei 182,5 bis 183° (corr. bei 185 bis 185°,5) und hat das spec. Gew. 1,4109 bei 22° (bezogen auf Wasser von 0°). Es ist sehr beständig und läßt sich in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, Natriumalkoholat, essigs. Silber oder Cyankalium auf 100 bis 120° erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt.

F. Beilstein (1) beobachtete, daß sich bei der Einwirkung des Broms für sich auf siedendes Toluol stets Brombenzyl bildet, welchem mehr oder weniger Bromtoluol beigemischt ist. Läßt man dagegen das Brom bei Gegenwart von Jod auf Toluol einwirken, so entsteht, selbst in der Siedehitze, nur Bromtoluol, das in dieser Weise leicht rein erhalten werden kann. Ein Gehalt an Brombenzyl verräth sich in dem Bromtoluol durch den zu Thränen reizenden Geruch, der sich bei der Rectification entwickelt.

S. Cannizzaro (2) fand, daß das durch Einwirkung von Brom auf Toluol bei niedriger Temperatur entstehende Product aus einem Gemenge von Bromtoluol (Bromkresyl) und Brombenzyl besteht. Versetzt man durch fractionirte Destillation gereinigtes, zwischen 110 bis 114° siedendes Toluol bei guter Abkühlung tropfenweise mit Brom und unterwirft dann das mittelst Wasser und kohlens. Natron gewaschene und über Chlorcalcium entwässerte

(1) Petersb. Acad. Bull. XI, 301; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 369; J. pr. Chem. CI, 167 (auch CII, 480); Zeitschr. Chem. 1867, 281; Chem. Centr. 1867, 862; Bull. soc. chim. [2] VIII, 205. — (2) Aus dem Giornale di scienze naturali ed economiche (Palermo 1866), II, 61 in Ann. Ch. Pharm. CXLI, 198; Chem. Centr. 1867, 689; Ann. ch. phys. [4] X, 508; Bull. soc. chim. [2] VIII, 46.

Bromtoluol
und
Brombenzyl.

bromhaltige Product der Destillation, so erhält man einen bei 180 bis 190° siedenden Antheil A und einen anderen bei 196 bis 200° übergehenden B. Das Destillat A verhält sich im Wesentlichen wie Bromtoluol (Bromkresyl), sofern es in Berührung mit Ammoniak unverändert bleibt; der oberhalb 190° siedende Antheil setzt sich dagegen mit weingeistigem Ammoniak leicht in Tribenzylamin um und enthält demnach vorwiegend Brombenzyl.

R. Fittig (1) theilt, mit Bezug auf die vorstehenden Angaben von Cannizzaro, das Verfahren mit, nach welchem sich reines, von Brombenzyl freies Bromtoluol leicht darstellen läßt. Das reine Toluol wird in einer in kaltem Wasser stehenden Retorte nach und nach und in sehr kleinen Portionen mit dem durch eine Trichterröhre einfließenden und etwas weniger als die theoretische Menge betragenden Brom vermischt. Nach etwa 12stündigem Stehen wäscht man mit Natronlauge und Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destillirt unter Auffangung des bei 178 bis 181° übergehenden Antheils. Von einem Gehalt an Bromwasserstoffsäure befreit man das so gewonnene Bromtoluol, indem man unter starkem Schütteln mittelst des Gebläses einen Luftstrom darüber leitet; durch nochmalige Destillation erhält man dann ein farbloses, zwischen 179 bis 180° siedendes Product, dessen Dämpfe die Augen durchaus nicht angreifen und welches in einer Kältemischung sofort erstarrt. — Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom bildet sich in der Kälte selbst bei mehrtägigem Stehen nur wenig (nach mehreren Wochen etwas mehr) *Di-bromtoluol*, $C_6H_3Br_2$, CH_3 , welches sich aus dem höher siedenden Antheil in Krystallen abscheidet. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 107 bis 108° schmelzen, bei etwa 245° ohne Zersetzung sieden und sich leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol lösen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 39; Zeitschr. Chem. 1867, 337.

Durch alkoholische Kalilauge so wie durch eine Mischung von zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Monojodtoluol wird nach W. Körner (1) durch Zersetzung des schwefels. Diazotoluols mittelst Jodwasserstoff, Waschen des Productes mit Kalilauge und Wasser und schließliche Destillation in glänzenden Blättchen vom Ansehen des Naphtalins und Pfeffermünzgeruch erhalten. Es schmilzt bei 35° und siedet unzersetzt bei $211^{\circ},5$, sublimirt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Oxydation mittelst Chromsäure geht es in eine neue Modification der Jodbenzoësäure, die *Parajodbenzoësäure*, über. Zur Darstellung derselben erhitzt man 15 Th. Jodtoluol, 36 Th. zweifach-chroms. Kali, 800 Th. Schwefelsäure, 900 Th. Wasser in einem mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kolben, destillirt zuletzt das nicht angegriffene Jodtoluol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und wascht die ausgeschiedene Säure auf einem Filter mit Wasser ab. Zur Reinigung wird sie in das Natronsalz verwandelt, nach öfterem Umkrystallisiren desselben durch Salpetersäure wieder abgeschieden und schließlich aus Alkohol krystallisirt. Sie bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 250° noch nicht schmelzen, bei 230° aber schon zu sublimiren beginnen und in kochendem Wasser fast unlöslich, in kochendem Alkohol aber ziemlich löslich sind. Das Natronsalz krystallisirt in langen Nadeln. Durch schmelzendes Kalihydrat scheint die Parajodbenzoësäure in Paraoxybenzoësäure verwandelt zu werden.

A. Kekulé (2) hat gezeigt, daß das feste, schon von Jaworsky (3) erhaltene Nitrotoluol nichts Anderes als die reine Verbindung, $C_7H_7(NO_2)$, und daß dem flüssigen Nitrotoluol auch Nitrobenzol beigemengt ist oder daß

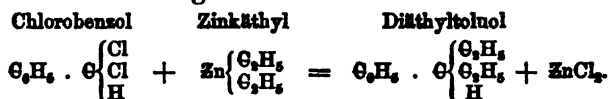
(1) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 157. —

(2) Zeitschr. Chem. 1867, 225; vorläufige Anzeige Bull. soc. chim. [2] VII, 105. — (3) Jahresber. f. 1865, 542.

es sich wenigstens wie ein Gemisch beider Körper verhält. Unterwirft man das flüssige (aus dem Toluol des Steinkohlentheeröls bereitete) Nitrotoluol der fractionirten Destillation, so geht der grössere Theil bei 220 bis 225° über und nur der oberhalb 233° siedende Antheil liefert Krystalle von reinem Nitrotoluol. Dieses siedet bei 237°, krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit, und bildet namentlich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung grobe und wohl ausgebildete Krystalle. Es geht durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure leicht in Dinotrotoluol über, liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure sogleich reines, krystallinisch erstarrendes Toluidin, so wie durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure reine Paranitrobenzoesäure (Nitrodracylsäure). — Auch P. Alexeyeff (1) überzeugte sich, daß das reine Nitrotoluol fest und krystallisirbar ist.

Diäthyl-
toluol.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorobenzol (Bittermandelölchlorid) bildet sich nach E. Lippmann und W. Louguinine (2) ein als *Diäthyltoluol* (zweifach-äthylirtes Toluol) bezeichneter Kohlenwasserstoff, entsprechend der Gleichung :



Da beide Körper unmittelbar zu heftig auf einander einwirken, so ist es erforderlich, dieselben vorher mit dem vier- bis fünffachen Gewicht Benzol zu verdünnen und die gut abgekühlte Lösung des Chlorobenzols nach und nach mit der Lösung des Zinkäthyls im Ueberschuß zu vermischen. Nach Beendigung der Reaction wird das von Benzol durchtränkte weiße feste Product mit Salzsäure behandelt und von der abgeschiedenen, durch Chlorcalcium entwässerten

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 376. — (2) Compt. rend. LXV, 849; Bull. soc. chim. [2] VIII, 426; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 106; Zeitschr. Chem. 1867, 674; Chem. Centr. 1868, 191; J. pr. Chem. CIV, 324.

öligen Schicht das Benzol im Wasserbad abdestillirt. Der rückständige Kohlenwasserstoff liefert nach wiederholtem mehrtägigem Erhitzen mit Natrium auf 200° und schließliche Rectification in dem zwischen 175 und 180° siedenden Antheil das reine Diäthyltoluol, $C_{11}H_{16}$, als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,8751 bei 0°, dem Siedep. 178° und der Dampfdichte 5,1245 (gef. 5,1107). Der Siedepunkt von Fittig's Amylphenyl (Amylbenzol) liegt bei 193°, also um 15° höher als der des Diäthylphenols, woraus sich ergibt, daß beide Körper isomer und nicht identisch sind.

Amyltoluol (Amyltoluy), $C_{12}H_{18} = C_6H_4 \begin{pmatrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \end{pmatrix}$, erhält Amyltoluol.
man nach C. Bigot und R. Fittig (1) in der früher für Amylbenzol (2) angegebenen Weise, nur mit der Abänderung, daß man das abgewogene Natrium zunächst in den als Verdünnungsmittel dienenden Aether bringt und erst nach längerer Zeit, wenn sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, das gut entwässerte Gemisch von Bromtoluol und Bromamyl zufügt. Das Amyltoluol ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem, dem des Aethylbenzols ähnlichen Geruch. Es hat das spec. Gew. 0,8643 bei 9°, den Siedepunkt 213° und wird bei -20° nicht fest. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in *Dinitroamyltoluol*, $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$, ein dickflüssiges, gelbes, durchsichtiges Liquidum, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und nicht ohne Zersetzung destillirbar. Eine feste Trinitroverbindung ließe sich nicht darstellen. — *Tribromamyltoluol*, $C_{12}H_{15}Br_3$, bildet sich beim Erhitzen von Amyltoluol mit 4 Mol. Brom auf 100° als dickflüssige, fadenziehende Masse, die bei 60° dünnflüssig wird und in höherer Temperatur sich zersetzt. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Amyltoluol unter

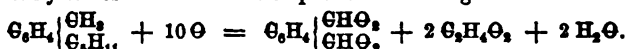
(1) In der S. 611 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1864, 520.

Bildung von *Amyltohuolschwefelsäure*, $C_{12}H_{18}SO_3$, deren Barytsalz sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol löst und nicht krystallisirt; das Kalisalz, $C_{12}H_{17}KSO_3$, ist ebenfalls leicht löslich und nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten. — Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Amyltohuol, wie das Methyl- oder Aethyltohuol, Terephthalsäure, $C_8H_6O_4$, und viel Essigsäure :

Amyltohuol

Terephthalsäure

Essigsäure



Derivate des
Benzyl-
alkohols.

Beilstein und Kuhlberg (1) haben Mittheilungen über einige substituirte Alkohole und Aldehyde und davon sich ableitende Verbindungen der Benzylgruppe gemacht. — *Essigs. Paranitrobenzyl*, $C_6H_4(N\Theta_2) \cdot C H_2 \cdot C_2H_5O_2$, entsteht durch Eintropfen von reinem essigs. Benzyl (wie es leicht durch Behandeln von Chlorbenzyl mit essigs. Kali erhalten wird) in abgekühlte rauchende Salpetersäure. Es bildet, durch Wasser abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt, lange blafsgelbe, am Licht sich färbende Nadeln, die bei 78° schmelzen und sich wenig in kaltem, leicht in heißem Weingeist lösen. — *Oxals. Benzyl*, $(C_7H_7)_2C_2O_4$, erhält man durch gelindes Erwärmen von trockenem oxals. Silber mit der äquivalenten Menge Chlorbenzyl, Auskochen des erstarrten Products mit Weingeist und Reinigen der durch Schmelzen entwässerten Krystallmasse durch Destillation und nochmaliges Umkrystallisiren. Es bildet blendend weiße Krystallschuppen, schmilzt bei 80°,5, destillirt nicht ganz unzersetzt, und löst sich nicht in Wasser und kaum in kaltem aber leicht in siedendem Alkohol, in Aether und Benzol. Mit Ammoniak zerfällt es in Benzylalkohol und Oxamid. — *Oxals. Paranitrobenzyl*, $[C_7H_6(N\Theta_2)]_2C_2O_4$, entsteht beim Lösen von oxals. Benzyl in höchst concen-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 339; Zeitschr. Chem. 1867, 467; J. pr. Chem. CV, 168; Chem. Centr. 1868, 1045; Bull. soc. chim. [2] IX, 490; N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 130.

trirter Salpetersäure und zersetzt sich mit Ammoniak unter Bildung des nachfolgenden Alkohols. — *Paranitrobenzylalkohol*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot HO$, bildet sich neben Acetamid beim Erhitzen von essigs. Paranitrobenzyl mit wässerigem Ammoniak auf 100° bis zum Verschwinden der Oelschicht und wird durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser rein erhalten. Farblose, am Licht sich färbende feine Nadeln, die bei 93° schmelzen, sich leicht in heißem oder ammoniakhaltigem Wasser lösen. Er entspricht nicht der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure, sondern der Paranitrobenzoësäure und geht durch Oxydation in diese letztere über. — *Parachlorbenzylalkohol*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot HO$, erhält man durch Erhitzen von essigs. Parachlorbenzyl mit Ammoniak auf 160° und Umkrystallisiren des Products aus Wasser. Er krystallisirt in oft mehrere Zoll langen Spießsen, schmilzt bei 66° , siedet ohne Zersetzung, löst sich kaum in kaltem, auch nur wenig in siedendem Wasser und liefert bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure. — *Essigs. Parachlorbenzyl*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C_2H_3O_2$, entsteht nach E. Neuhoof (1) durch anhaltendes Kochen von Chlorbenzylchlorid mit einer Lösung von essigs. Kali in absolutem Alkohol und Rectificiren des durch Wasser abgeschiedenen Oels. Farblose, bei 240° siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Es liefert durch Erhitzen mit Ammoniak den oben beschriebenen Parachlorbenzylalkohol. — *Parachlorbenzyläthyläther*, $C_7H_6Cl \cdot C_2H_5O$, ist die schon von Naquet (2) durch Zersetzung von Chlorbenzylchlorid (Dichlortoluol) mit alkoholischer Kalilösung erhaltene Verbindung und bildet sich auch durch Kochen von essigs. Parachlorbenzyl mit alkoholischer Kalilauge als schwere, angenehm süßlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt 215 bis 220° . — *Parachlorbenzylsulphydrat*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot HS$, ist die

(1) In der vorstehenden Abhandlung von Beilstein und Kuhlberg. — Vgl. auch Jahresber. f. 1866, 597. — (2) Jahresber. f. 1862, 420; f. 1863, 583.

Derivate des
Benzyl-
alkohols.

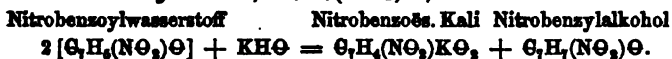
ihrer Bildung nach schon früher (1) erwähnte krystallisirbare und bei 84 bis 85° schmelzende Verbindung. — *Parachloralphenylsäure*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von Chlorbenzylchlorid mit Cyankalium und Alkohol auf 120 bis 130°, Kochen des mit Wasser ausgeschiedenen Oels mit Kalilauge und Umkrystallisiren der mit Salzsäure ausgefällten Säure aus Wasser (2). Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt aus ersterem in feinen, bei 60° schmelzenden Nadeln und wird aus den sämmtlich sehr leicht löslichen Salzen durch Säuren als bald erstarrendes Oel gefällt. Analysirt wurden das Kalksalz, $2C_6H_4ClCaO_2 + H_2O$, und das Silbersalz, $C_6H_4ClAgO_2$. — *Parachloralphenylsäureamid*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, wurde als intermediäres Product bei der obigen Darstellung der Säure erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen Tafeln, schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem, fast nicht in kaltem Wasser. — *Essigs. Paradichlorbensyl*, $C_6H_3Cl_2O_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhält man durch Kochen des Dichlorbenzylchlorids, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$, mit einer Lösung von essigs. Kali in Alkohol als aromatisch riechende, constant bei 259° siedende Flüssigkeit. — *Paradichlorbensylalkohol*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot HO$, bildet sich beim Erhitzen des vorstehenden Aethers mit Ammoniak auf 180°, Destillation des ölartigen Products und Umkrystallisiren des krystallinisch erstarrenden Antheils aus Wasser in seideglänzenden, bei 77° schmelzenden Nadeln, deren heiss gesättigte wässrige Lösung sich unter Ausscheidung von erstarrenden Oeltropfen milchig trübt, während die überstehende Flüssigkeit sich mit einem Haufwerk feiner Krystallnadeln anfüllt. — *Paradinotrobenzylalkohol*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot HO$, wird aus der Lösung des einfach nitrirten Parabenzyalkohols in rauchender Salpetersäure durch Wasser

(1) Jahresber. f. 1866, 591, 597. — (2) Ebendas. 598.

gefällt und krystallisirt in bei 71° schmelzenden Nadeln. — *Parachlorbenzoaldehyd*, $C_6H_4Cl \cdot GOH$, entsteht, analog wie das Bittermandelöl aus Chlorbenzyl (1), durch längeres Kochen von Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl \cdot GH_2Cl$, mit salpeters. Blei und Wasser, leichter noch durch Erhitzen des Chlorbenzylalchlorids, $C_6H_4Cl \cdot GHCl_2$, mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Aus der krystallinischen Verbindung mit zweifach-schweflgs. Natron abgeschieden ist es ein flüssiges, wie es scheint ohne Zersetzung siedendes Oel, das in der Kälte ähnlich wie Bittermandelöl riecht, erwärmt aber die Augen zum Thränen reizt. Leitet man in die alkoholische Lösung dieses Körpers trockenes Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich *Parachlorbenzoësulfaldehyd*, $C_6H_4Cl \cdot GSH$, als blaß rosenrother flockiger Niederschlag ab, der sich nicht in Alkohol, aber leicht in Benzol löst und dann beim Verdunsten als durchsichtiger Firniß zurückbleibt.

Derivate des
Benzyl-
alkohols.

Eine Lösung von Nitrobenzoylwasserstoff in alkoholischer Kalilauge erhitzt sich, nach E. Grimaux (2), von selbst und erstarrt dann zu einer körnigen oder gallertartigen Masse von nitrobenzoës. Kali. Auf Zusatz von Wasser löst sich dieses letztere wieder auf, indem sich ein dickflüssiges gefärbtes Oel abscheidet, welches wahrscheinlich aus *Nitrobenzylalkohol*, $C_7H_7(NO_2)O$, besteht :



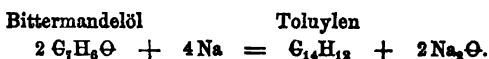
Das nicht krystallisirbare Oel zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, geht aber unter dem Druck von 3 Millim. bei 178 bis 180° mit bernsteingelber Farbe über und verwandelt sich mit Fünffach-Chlorphosphor in ein gelbes, chlorhaltiges, nicht flüchtiges Liquidum. — Das von Beilstein (3) beschriebene Nitrochlorbenzyl,

(1) Jahresber. f. 1866, 596. — (2) Compt. rend. LXV, 211; Bull. soc. chim. [2] VIII, 438; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 46; Zeitschr. Chem. 1867, 562; J. pr. Chem. CIII, 381; Chem. Centr. 1868, 236. — (3) Jahresber. f. 1865, 590.

$C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$, von Grimaux als Nitrodracethylchlorür bezeichnet, krystallisirt in feinen weißen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, löst sich leicht in siedendem Alkohol und Aether, schmilzt bei 70° , bleibt bei 60° noch flüssig und erstarrt dann rasch bei der Berührung unter Erhöhung der Temperatur auf 69° . Es riecht im geschmolzenen Zustande angenehm aromatisch, erstarrt dann zu strahligen Nadeln und wirkt brennend auf empfindliche Hautstellen. Mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali erwärmt zerfällt es in Chlorkalium und in *essigs. Nitrodracethyl*, $C_6H_4(NO_2)CH_2(C_2H_3O_2)$. Dieses löst sich wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in dünnen glänzenden Blättern von dem Schmelzpunkt 85° . — Durch Behandlung von essigs. Benzyl mit rauchender Salpetersäure entsteht ein dickes Oel, aus dem sich ein fester weißer Körper abscheiden läßt.

Toluylen
(Stilben) und
Derivate.

Nach C. G. Williams (1) bildet sich das Toluylen (Stilben) neben anderen Producten bei der Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl :



Man behandelt Bittermandelöl wiederholt mit Natrium in hoher Temperatur und unterwirft schließlichs das Product der fractionirten Destillation. Der bei etwa 265° übergehende Antheil besteht fast ganz aus Toluylen, $C_{14}H_{12}$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 113 bis 116° , nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° aber bei 120° schmilzt (2). Die Dampfdichte fand Williams = 6,024 (berechn. 6,228).

H. Limpricht und H. Schwanert (3) haben verschiedene Derivate des Toluylena, $C_{14}H_{12}$, untersucht. Man

(1) Chem. News XV, 244; Zeitschr. Chem. 1867, 482; Bull. soc. chim. [2] VIII, 341. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 588. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 330; Zeitschr. Chem. 1867, 684; J. pr. Chem. CV, 52; Chem. Centr. 1868, 897; Bull. soc. chim. [2] IX, 329.

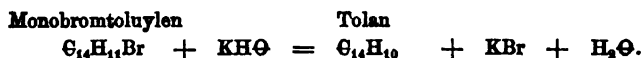
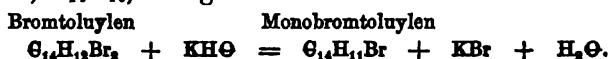
stellt diesen Kohlenwasserstoff am zweckmäßigsten nach dem Verfahren von Märcker (1) durch trockene Destillation von Benzylsulfür oder Benzyldisulfür dar. Der zwischen 175 und 210° siedende Antheil des Products der Einwirkung von trockenem Chlor auf nahe zum Sieden erhitztes Toluol wird in eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium eingetragen und die nach dem Abdestilliren des Weingeists auf Zusatz von Wasser sich abscheidenden Schwefelverbindungen in kleinen Retorten über Kohlenfeuer erhitzt, so lange noch bei nicht zu starker Hitze flüchtige Producte übergehen. Das nach einiger Zeit erstarrende, durch Abpressen von öligen Substanzen befreite Destillat liefert durch nochmalige Destillation und Lösen in heißem Weingeist reines Toluylen. — Erhitzt man das Toluylen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure 8 Stunden lang auf 140 bis 150°, so bildet sich durch Addition von Wasserstoff *Dibenzyl*, $C_{14}H_{14}$, welches durch Waschen des Products mit Natronlauge und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 48 bis 50° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Bei gleicher Behandlung mit Bromwasserstoffsäure erleidet das Toluylen keine Veränderung. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Toluylen unter Bildung einer nicht krystallisirenden Sulfosäure, deren Barytsalz, $C_{14}H_{14}Ba_2S_2O_8$, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als gelblicher amorpher Niederschlag gefällt wird. — *Bromtoluylen* (Toluylenbromür), $C_{14}H_{12}Br_2$ (2); scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von Toluylen in Aether oder Schwefelkohlenstoff fast vollständig ab, während andere durch Substitution gebildete Producte (z. B. die Verbindung $C_{14}H_{11}Br$) gelöst bleiben. Nach dem Waschen mit Aether und Auskochen mit starkem Alkohol besteht das Bromtoluylen aus kleinen seideglänzenden Nadeln, die

Toluylen
(Stilben) und
Lorivate.

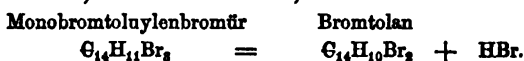
(1) Jahresber. f. 1865, 546. — (2) Es ist dies die Verbindung, für welche Märcker (Jahresber. f. 1866, 600) die Formel C_7H_5Br oder $C_{14}H_{10}Br_2$ aufstellte.

Toluylen
(Stilben) und
Derivate.

sich nur wenig in siedendem absolutem Alkohol, etwas mehr in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heißem Xylol lösen, bei 230 bis 235° schmelzen und in höherer Temperatur unter Zersetzung in Brom, Bromwasserstoff, Toluylen und Monobromtoluylen destilliren. Mit weingeistigem Kali einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt zerfällt es in Monobromtoluylen, welches letztere theilweise, bei 10- bis 12stündigem Erhitzen auf 130° vollständig, in *Tolan*, $C_{14}H_{10}$, übergeht :



Bei 8stündigem Erhitzen des Bromtoluylen mit Ammoniak auf 150° oder bei 12stündigem Erhitzen mit Anilin auf 130° entsteht wieder Toluylen; mit Wasser auf 150° erhitzt bildet sich neben Bromwasserstoff und Toluylen ein in vierseitigen Nadeln krystallisirender, bei 95° schmelzender und unzersetzt flüchtiger Körper, $C_{14}H_{10}O_2$, der wahrscheinlich Benzil ist. Mit trockenem Silberoxyd und Xylol auf 140° oder mit Weingeist auf 150° erhitzt liefert das Bromtoluylen neben Toluylen einen ölartigen, nach der Formel $C_{28}H_{24}O_2$ zusammengesetzten Körper. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Bromtoluylen entsteht Dibenzyl, durch Behandlung mit Weingeist und Natriumamalgam Toluylen und Dibenzyl. — *Monobromtoluylen* (gebromtes Toluylen), $C_{14}H_{11}Br$, ist ein hellgelb gefärbtes, in Weingeist und Aether lösliches öliges Liquidum, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt. — *Monobromtoluylenbromür* (gebromtes Bromtoluylen), $C_{14}H_{11}Br_2$, bildet sich beim Vermischen der ätherischen Lösung des Monobromtoluylen mit Brom und krystallisirt in weißen Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist und in Aether lösen, bei 100° schmelzen und bei der Destillation in Brom, Bromwasserstoff, *Tolan* und Bromtolan zerfallen :



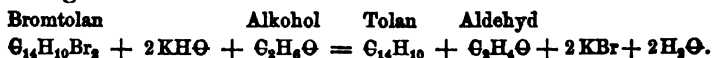
Toluylen
(Stilben) und
Derivate.

Die weingeistige Lösung des Monobromtoluylenbromürs giebt mit Silberlösung sogleich Bromsilber; beim Erhitzen mit weingeistiger Natronlauge entsteht Tolan und mit Wasser bei 140° Bromtolan. — *Essigsäures Toluylen*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_2$, bildet sich bei vierstündigem Erhitzen von 1 Mol. Bromtoluylen und 2 Mol. essigs. Silber mit Eisessig auf 130° als durch Wasser ausfällbares, krystallinisch erstarrendes Oel. Aus mit wenig Weingeist vermischem Xylol krystallisirt es in warzigen Krusten, die bei 120° schmelzen. — *Oxals. Toluylen* entsteht als harzige, nicht krystallisirende Masse beim Erhitzen von in Xylol gelöstem Bromtoluylen mit oxals. Silber. — *Toluylenalkohol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, erhält man durch Behandlung von essigs. Toluylen mit weingeistigem Kali oder von oxals. Toluylen mit weingeistigem Ammoniak. Schiefst aus Alkohol oder Aether beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich großen soliden Krystallen an, die bei 112° erweichen und bei 122° vollständig schmelzen. Dieser durch Einwirkung von Salpetersäure in Benzoin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, übergehende Toluenylalkohol ist identisch mit Zinin's (1) Hydrobenzoïn, so wie mit dem von Church (2) und Claus (3) aus Bittermandelöl, von Hermann (4) aus Benzoëssäure mittelst Natriumamalgam erhaltenen Körper. — *Toluylenäther*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, bildete sich einmal beim Erhitzen von essigs. Toluylen mit weingeistigem Kali auf 120° und krystallisirte aus Weingeist in großen, sehr flachen, häufig concentrisch vereinigten Nadeln, die bei 58° schmolzen. Ist wahrscheinlich identisch mit dem Desoxybenzoïn (5). — Das schon oben erwähnte, durch Erhitzen von Bromtoluylen mit weingeistigem Kali oder auch durch Destillation des gebromten Bromtoluylens

(1) Jahresber. f. 1862, 265; f. 1866, 354. — (2) Jahresber. f. 1863, 337. — (3) Jahresber. f. 1866, 353. — (4) Jahresber. f. 1864, 346. — (5) Jahresber. f. 1861, 406; f. 1862, 264.

Toluylen
(Stilben) und
Derivate.

entstehende und durch Wasser ausgeschiedene Tolan, $C_{14}H_{10}$, ist in Aether oder heissem Weingeist sehr leicht löslich, krystallisirt aus Aether in grossen durchsichtigen Krystallen, aus Weingeist in langen Säulen oder in Blättchen, schmilzt bei 60° und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. — *Bromtolan*, $C_{14}H_{10}Br_2$, fällt beim Vermischen der ätherischen Lösung des Tolans mit Brom nieder und bildet sich auch aus dem gebromten Bromtoluylen durch Destillation oder Erhitzen mit Wasser auf 140° . Es krystallisirt aus heissem Weingeist in flachen kleinen Nadeln oder perlmutterglänzenden Schuppen, löst sich schwer in Weingeist wie in Aether, schmilzt bei 200 bis 205° und zerfällt bei der Destillation theilweise in Brom, Bromwasserstoff, bei 85° schmelzende Nadeln und ein nicht krystallisirendes Oel. Mit weingeistigem Kali auf 120° erhitzt, zerfällt es nach der Gleichung :



Thionessal.

Nach einer Untersuchung von M. Fleischer (1) hat das bei der Destillation von Schwefelbenzen, Benzylsulfür, Benzyldisulfür und Sulfobenzol entstehende *Thionessal* die Formel $C_{28}H_{20}S$. Bei der Destillation der genannten Schwefelverbindungen bildet sich kein Schwefelkohlenstoff, sondern nur Körper, deren Kohlenstoffatome durch 7 theilbar sind, nämlich : Toluol, C_7H_8 , Benzylsulfhydrat, C_7H_8S , Toluylen (Stilben), $C_{14}H_{12}$, Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}S$ und Thionessal, $C_{28}H_{20}S$. Destillirt man Benzylsulfür, so gehen zuerst Toluol und Benzylsulfhydrat über, dann folgt das zum Theil im Retorteninhalt erstarrende Toluylen und erst in sehr hoher Temperatur das Tolallylsulfür und Thionessal. Am besten verfährt man zur Gewinnung der letzteren so, dafs man, wenn bei der Hitze eines einfachen Brenners

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 192; vorläuf. Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 376; J. pr. Chem. CIV, 46; Chem. Centr. 1868, 667; Bull. soc. chim. [2] IX, 238.

nichts mehr überdestillirt, die Retorten nach dem Erkalten Thionessal. zerschlägt und den erstarrten Rückstand in kleineren Retorten mittelst eines dreifachen Brenners erhitzt. Das Destillat wird durch Behandlung mit viel Aether von einem gelben Oel und Tolallylsulfür befreit und der ungelöste Theil aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das Thionessal krystallisirt in kleinen weißen Nadeln, welche bei 180° schmelzen; es wird weder durch schmelzendes Kalihydrat noch durch Erhitzen mit Natrium verändert. *Tri-bromthionessal*, $C_{28}H_{17}Br_3S$, bildet sich beim Vermischen von Brom mit in Wasser vertheiltem Thionessal als gelbliches körniges Pulver, welches, nach dem Waschen mit heißem Weingeist und Aether, aus hochsiedendem Petroleum in harten mikroskopischen Krystallen anschießt. Es schmilzt bei 265 bis 270°, wird durch weingeistiges Kali oder Benzol und Natrium in der Siedehitze nicht angegriffen, zersetzt sich aber beim Zusammenschmelzen mit Natrium. Bei weiterer Behandlung mit Brom entsteht daraus *Tetrabromthionessal*, $C_{28}H_{16}Br_4S$, welches in Weingeist, Aether und Steinöl ganz unlöslich ist. Uebergießt man ein Gemisch von Thionessal, etwas Wasser und chlors. Kali mit concentrirter Salzsäure, so entsteht, neben Schwefelsäure, ein aus Benzol in kurzen Nadeln anschießender, bei 214° schmelzender Körper von der Formel $C_{14}H_{10}\Theta$ oder vielleicht $C_{28}H_{20}O_2$. Beim Erhitzen mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 130 bis 140° zerfällt das Thionessal nach der Gleichung $C_{28}H_{20}S + 2 PCl_5 = 4 C_7H_5Cl + PSCl_3 + PCl_3$, unter Bildung einer öartigen, mit Wasser erstarrenden Masse, welche sich nur schwer in Alkohol, leichter in heißem Aether oder Benzol löst und daraus in strahlig vereinigten, bei 130 bis 132° schmelzenden Nadeln anschießt. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel C_7H_5Cl oder einem Multiplum derselben. Er wird durch Erhitzen mit Wasser oder weingeistigem Ammoniak auf 180° oder durch Erwärmen mit Benzol und Natrium nicht verändert. Rauchende Salpetersäure wirkt

Thionessal. auf Thionessal energisch ein, indem zuerst amorphes, hellgelbes *Nitrothionessal*, $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$, dann eine schwefelfreie Nitroverbindung, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_8$, und zuletzt Nitrodracylsäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$, neben Schwefelsäure entstehen. Aus Tribromthionessal erhält man durch Behandlung mit Salpetersäure ein in heissem Alkohol schwer lösliches gelbes Pulver, $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_8$, und eine in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, bei 180° schmelzende Säure, $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$, deren Barytsalz, $C_{28}H_{15}Ba_4Br_3(NO_2)_4O_4 + 8H_2O$, in gelblichen Warzen krystallisirt. In kalter rauchender oder erwärmter englischer Schwefelsäure löst sich das Thionessal unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung einer zerfließlichen, aus Alkohol in Blättchen oder büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirenden Säure, $C_7H_5SO_4$, deren Barytsalz, $C_7H_5BaSO_4 + 2H_2O$, in harten Krusten, das Zinksalz, $C_7H_5ZnSO_4$, in zerfließlichen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Leitet man den Dampf von Thionessal über glühenden Natronkalk, so sammelt sich in der Vorlage ein gelbes Pulver, welches der Analyse nach aus Tolallylsulfür besteht.

Toluolschweflige Säure.

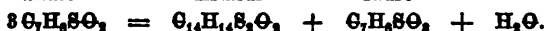
R. Otto und O. v. Gruber (1) theilen im Anschluss an Ihre früheren Untersuchungen (2) weitere Beobachtungen über toluolschweflige Säure mit. Eine Mischung von gleichen Aeq. toluolschweflgs. Natron und Fünffach-Chlorphosphor bildet unter heftiger Einwirkung eine flüssige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser (neben einer geringen Menge eines ölartigen Nebenproducts) durch Umkrystallisiren aus Aether zu reinigendes Sulfotoluolchlorür (Schmelzp. 69 bis 70°) hinterlässt. Natriumamalgam wirkt in alkalischer Lösung nicht auf toluolschweflige Säure ein; mit Wasser auf 120

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 10; im Ausz. J. pr. Chem. CIV, 100; Chem. Centr. 1868, 678; Bull. soc. chim. [2] X, 142; Ann. ch. phys. [4] XII, 479; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. 1867, 600. — (2) Jahresber. f. 1866, 600.

bis 130° erhitzt zerfällt sie in das schon von Märcker (1) beschriebene Oxybenzyl-disulfür und in Sulfotoluolsäure :

Toluol-
schweflige
Säure.

Toluolschweflige Säure Oxybenzyl-disulfür Sulfotoluol-säure

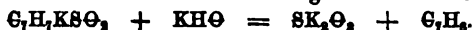


Monobromoxybenzyl-disulfür, $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$, entsteht beim Vermischen von Brom mit Oxybenzyl-disulfür bei Gegenwart von Wasser und schießt aus heißem Benzol in kleinen rhombischen Krystallen an. Es schmilzt bei 89 bis 90° und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Aether, Benzol und (unter Zersetzung) auch in Alkohol. Die Lösung in erwärmter Kalilauge enthält Bromkalium und wahrscheinlich toluolschweflige Säure; mit concentrirtem wässerigem Ammoniak entsteht Bromammonium und Sulfotoluolamid, $C_7H_7NSO_2$, welches letztere wahrscheinlich ein Product der Oxydation von vorher gebildetem Toluolschwefligsäureamid, C_7H_7NSO , ist. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Oxybenzyl-disulfür entsteht ein festes, eigenthümlich riechendes Chlortür, welches durch Kalilauge in Chlorkalium, toluolschwefligs. Kali und in einen aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden, wahrscheinlich mit Metabenzyl-disulfür identischen Körper zerfällt. Mit Kalihydrat auf 300° erhitzt zerfällt die toluolschweflige Säure in schwefligs. Salz und Toluol :

Toluolschwefligs.

Kali

Schwefligs. Kali Toluol



Aus der Lösung von toluolschwefliger Säure in rauchender Salpetersäure wird eine mit der Formel $C_{21}H_{22}N_3S_3O_6$ als *Diazotrisulfotoluolhydrür* bezeichnete Verbindung gefällt, während Nitrosulfotoluolsäure, $C_7H_7(NO_2)SO_2$, gelöst bleibt. Das nicht in Wasser, wenig in heißem Alkohol, leicht in Benzol lösliche Diazotrisulfotoluolhydrür krystallisirt aus letzterem in weissen, harten, bei 190° schmelzenden rhom-

(1) Jahresber. f. 1865, 545.

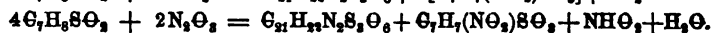
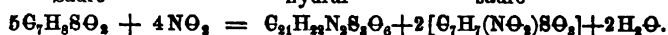
Toluol-
schweflige
Säure.

bischen Tafeln. Es entsteht auch bei anhaltender Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässerige oder alkoholische Lösung von toluolschwefliger Säure; seiner Bildung geht in diesem Fall die einer andern stickstoffhaltigen Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkt voraus, welche sich bei guter Abkühlung zuerst krystallinisch abscheidet. Die Bildungsweisen der Azoverbindung entsprechen den Gleichungen :

Toluolschweflige
Säure

Diazotrisulfotoluol-
hydrür

Nitrosulfotoluol-
säure



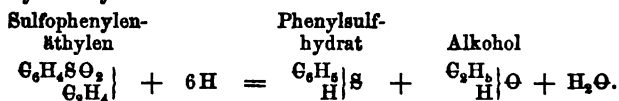
Nitrosulfotoluolchlorür entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. nitrosulfotoluols. Natron als gelbliches, nicht in Wasser aber leicht in Aether und Alkohol lösliches Oel, welches durch Alkalien unter Bildung von Nitrosulfotoluolsäure zersetzt wird. *Nitrosulfotoluolamid*, $\text{C}_7\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{NSO}_2$, wird durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das Chlorür erhalten und krystallisirt in vierseitigen rhombischen Säulen oder langen Nadeln, die bei 128° schmelzen und sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Löst man Natriumamalgam auf die Lösung des Nitrosulfotoluolchlorürs in reinem Aether einwirken, so bildet sich *nitrotoluolschwefligsaures Natron*, $2[\text{C}_7\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{NaSO}_2] + \text{H}_2\text{O}$. Es ist in Wasser und heissem Weingeist leicht löslich und krystallisirt in federfahnenförmig gestreiften Nadeln.

Sulfophenyl-
len- und
Sulfotoluyl-
lenäthylen.

R. Otto (1) hat auch über die bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure und ihrer Homologen auftretenden Nebenproducte Mittheilungen gemacht. Der schon von Kalle (2) bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Sulfobenzolchlorür beobachtete, auch bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure durch Behandlung von Sulfobenzol-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 205; Zeitschr. Chem. 1867, 257; Chem. Centr. 1867, 961; Bull. soc. chim. [2] IX, 494. — (2) Jahresber. f. 1861, 628.

chlortür mit Natriumamalgam (1) auftretende ölarlige Körper ist nach Otto *Sulfophenylenäthylen*, $C_8H_8SO_2 = C_6H_4SO_2, C_2H_4$; das neben toluolschwefliger Säure (2) sich bildende krystallisirbare Product ist *Sulfotoluylenäthylen*, $C_9H_{10}SO_2 = C_7H_8SO_2, C_2H_4$. — Zur Gewinnung des Sulfophenylenäthylens behandelt man das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf die ätherische Lösung des Sulfobenzolchlorürs nach der Entfernung des Aethers mit Wasser und Salzsäure und löst das abgeschiedene, mit kohlen. Natron gewaschene Oel in Aether, der es beim Verdunsten rein zurückläßt. Es ist ein schwach gelbliches, eigenthümlich unangenehm süßlich riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich, mischbar in jedem Verhältniß mit Aether, Alkohol und Benzol. In heißem Wasser ist es etwas löslich zu einer beim Erkalten milchig werdenden Flüssigkeit. Für sich erhitzt zersetzt es sich in Kohle, schweflige Säure und ein rettigartig riechendes Oel. Es verbindet sich nicht mit zweifach-schwefl. Alkali und löst sich in erwärmter rauchender Schwefelsäure mit violett-blauer Farbe. Mit Zink und Schwefelsäure zerfällt es in Phenylsulfhydrat und Alkohol:



Das so erhaltene Phenylsulfhydrat (Siedep. 170 bis 173°) erwies sich als identisch mit dem von Vogt (3) als Benzylsulfhydrat bezeichneten Körper. Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus dem Sulfophenylenäthylen Nitrosulfobenzolsäure, mit Spuren von Nitrobenzol und Pikrinsäure. — Das als Nebenproduct der Darstellung der toluolschwefligen Säure entstehende Sulfotoluylenäthylen bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol glänzende, schiefe rhombische Säulen, die sich nicht in

(1) Jahresber. f. 1866, 569. — (2) Ebendas. 601. — (3) Jahresber. f. 1861, 629.

Sulfophenyl- und Sulfotoluylenäthylen.

Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Aether und Benzol lösen. Sie schmelzen bei 75 bis 76° und verhalten sich im Uebrigen analog wie die entsprechende Phenylverbindung. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entsteht neben Alkohol Metabenzylsulfhydrat, C_7H_7S , identisch mit dem aus Sulfotoluolchlorür oder aus toluolschwefeliger Säure sich bildenden. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Nitrosulfotoluolsäure, $C_7H_7(NO_2)SO_3$, neben anderen secundären Zersetzungsproducten. Mit Brom bildet das Sulfotoluylenäthylen in ätherischer Lösung die in langen Nadeln krystallisirende, bei 95° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{20}Br_2S_2O_4$, welche beim Erwärmen mit absolutem Alkohol in sulfotoluols. Aethyl, $C_7H_7(C_2H_5)SO_3$, übergeht. Dieser Aether erzeugt sich auch, wenn man Brom auf eine alkoholische Lösung von Sulfotoluylenäthylen einwirken läßt. — Behandelt man in reinem Amyläther oder in einem Gemisch von Amyläther und Toluol gelöstes Sulfotoluylenäthylen mit Natriumamalgam, so bildet sich nicht das gesuchte Sulfotoluylenamyl, $C_{12}H_{16}SO_3$, sondern neben Metabenzyldisulfür und einer krystallisirbaren Quecksilberverbindung ein in Nadeln anschießender, bei 35 bis 36° schmelzender Körper, $C_{12}H_{16}S_2O_4$, oder eine in vierseitigen Säulen krystallisirende, bei 78 bis 79° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{12}H_{16}S_2O_6$.

Methylkresol.

Methylkresoläther, $C_7H_7(C_2H_5)O$, erhielt W. Körner (1) durch Mischen von reinem Kresol (2) mit gepulvertem Kalihydrat, Erwärmen der Mischung bis zur Lösung, Eintragen derselben mit überschüssigem Jodmethyl und wenig Methylalkohol in einen mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kolben, Mäßigen der sogleich eintretenden heftigen Reaction durch Eintauchen in kaltes Wasser und späteres

(1) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 154. —

(2) Das Kresol war durch Einwirkung von Wasser auf schwefels. Diazotoluol dargestellt. Es wird so in voluminösen farblosen Krystallen erhalten, die bei 35°,5 schmelzen. Bei 200° siedet es ohne Zersetzung.

Unterstützen durch Erwärmen. Das Product wird mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der Methylkresoläther ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von aromatischem, an Anisol erinnerndem Geruch, bei 174° ohne Zersetzung siedend. Durch Oxydation liefert er Anissäure. Vgl. S. 444.

v. Gorup-Besanez (1) hat, im Anschluß an Seine früheren Studien (2) über Kreosot und insbesondere in der Absicht, die Natur der gechlorten Xylone (3) genauer festzustellen, das rheinische Buchenholztheerkreosot (4) einer Untersuchung unterworfen. Dasselbe ist eine ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0831 bei $17^{\circ},5$ und, wie das im Handel nicht mehr vorkommende Präparat von Blansko, mit welchem es auch in seinen äußeren Eigenschaften übereinstimmt, in Kalilauge vollständig und in Essigsäure vom spec. Gew. 1,045 nur theilweise löslich. Es beginnt bei 130° zu sieden, destillirt aber zum größten Theil zwischen 199 und 208° , zum kleineren zwischen 208 und 216° unter Hinterlassung eines dunkel gefärbten Rückstandes. Der zwischen 199 und 208° übergehende Antheil hat bei 14° das spec. Gew. 1,077, erstarrt noch nicht bei $-11^{\circ},3$ und zeigt auch nach wiederholter Destillation (bei welcher sich immer ein kleiner Theil zersetzt und ein dunkler Rückstand bleibt) keinen constanten Siedepunkt. An der Luft röthet sich dieses Destillat allmählig, welche Eigenschaft es nur durch Destillation über übermangans. Kali verliert. In Essigsäure (spec. Gew. 1,045), so wie in verdünnter Kalilauge und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ist es

Kreosot.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 129; Chem. Centr. 1868, 449. Das auf Brenzcatechin Bezügliche auch Zeitschr. Chem. 1867, 298; Chem. Centr. 1867, 321; N. Repert. Pharm. XVI, 371; Bull. soc. chim. [2] VIII, 270. — Ueber die gechlorten Abkömmlinge N. Rep. Pharm. XVI, 284. — (2) Jahresber. f. 1851, 527; f. 1853, 542; f. 1855, 652. — (3) Jahresber. f. 1853, 545. — (4) Aus der Fabrik des Vereins für chemische Industrie in Mainz.

Kreosot. vollkommen löslich; die alkalische Lösung färbt sich an der Luft zuerst grünlich, dann braun bis schwarz. Durch Eisenchlorid wird es braun gefällt, in alkoholischer Lösung aber durch eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid schön smaragdgrün gefärbt (1). Auch in allen übrigen Eigenschaften, wie in der Zusammensetzung (G 72,14 pC., H 7,16 pC. wurden gefunden) stimmt dieses Destillat mit dem von Völckel (2) untersuchten, mit Kalilauge gereinigten Kreosot vollkommen überein. — Wie das Kreosot von Blansko bildet auch das rheinische mit Kalium zwei krystallinische Verbindungen, von welchen Gorup-Besanez nach dem von Hlasiwetz (3) beschriebenen Verfahren jedoch nur die saure (und zwar durch Auflösen des Kreosots in dem gleichen Volum Aether und Zusatz einer concentrirten alkoholischen Kalilösung) in einem zur weiteren Reinigung geeigneten Zustande und in größerer Menge erhielt und näher untersuchte. Nach öfterem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bildet dieses saure Salz atlasglänzende weiße Prismen und sternförmig gruppirte Nadeln, die durch das Trocknen in eine glanzlose Masse übergehen. Es enthält Krystallwasser, welches nicht im Vacuum über Kali, wohl aber im Wasserstoffstrom bei 80° entweicht. Sein Geruch ist angenehm aromatisch. Es löst sich in Wasser unter Abscheidung von Oeltröpfchen, vollständig aber in Alkohol und etwas schwieriger auch in Aether. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, wird durch Chlorbaryum nur schwach getrübt, durch Chlornatrium, schwefels. Magnesia, neutrales essigs. Blei und schwefels. Zink weiß, durch schwefels. Kupfer apfelgrün, durch Eisenchlorid

(1) Dasselbe Verhalten hat, wie früher Hlasiwetz (Jahresber. f. 1858, 455), auch Frisch (in der S. 689 angeführten Abhandlung, ferner Zeitschr. anal. Chem. VI, 491) constatirt und zur Unterscheidung des Kreosots von Phenylalkohol, dessen alkoholische Lösung durch eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid nur gebräunt wird, empfohlen. — (2) Jahresber. f. 1858, 540. — (3) Jahresber. f. 1858, 451.

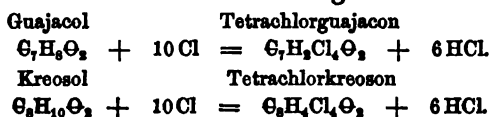
rid blauviolett gefällt. Quecksilberchlorid erzeugt in derselben einen gelbrothen, allmählig blafagelb werdenden Niederschlag, salpeters. Silber eine weisse sich rasch schwärzende Fällung. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel des *saueren Guajacolkaliums*, $C_7H_7KO_2$, $C_7H_5O_2$ + H_2O . Verdünnte Schwefelsäure scheidet daraus *Guajacol*, $C_7H_5O_2$, (1), als röthlich gefärbtes Oel ab, das nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen bei 150° im Wasserstoffstrom und wiederholter Rectification zum grössten Theil bei 200° destillirt. — Das in der Mutterlange des Guajacolkaliums enthaltene Oel destillirte zwischen 203 und 216° und ergab einen höheren Kohlenstoffgehalt als das ursprüngliche Kreosot (73,6 bis 74,15 pC. G; 7,33 und 7,35 pC. H); in dem halben Volum Aether gelöst und mit einer sehr concentrirten alkoholischen Kalilösung versetzt, erstarrte es zu einer Krystallmasse, welche durch Auswaschen mit Aether, Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, in der Zusammensetzung einer Mischung von neutralem Guajacol- und Kreosolkalium ($C_7H_7KO_2$ + $2H_2O$ und $C_8H_5KO_2$ + $2H_2O$) entsprach. In dem rheinischen Kreosot ist demnach neben Guajacol auch *Kreosol*, $C_8H_{10}O_2$, enthalten. Diefs ergibt sich auch aus den Producten, welche es bei der Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kali liefert. Trägt man in das mit Salzsäure gemischte, in einer geräumigen Schale enthaltene Kreosot chlors. Kali in kleinen Antheilen unter Erwärmen und zeitweiligem Zusatz von Salzsäure so lange ein, bis sich grüne Chlordämpfe entwickeln (hierzu ist 18- bis 24stündige Behandlung erforderlich), wascht man alsdann die von der wässerigen Flüssigkeit getrennte, beim Erkalten pflasterartig zähe werdende gelbe Masse zuerst mit Wasser und dann mit Weingeist, so lange sich dieser noch färbt, so bleiben glänzende goldgelbe Schuppen zurück, welche durch Umkrystallisiren

(1) Nach Deville und Pelletier, Ann. Ch. Pharm. LII, 402.

Kreosot. aus kochendem Weingeist kleine rhombische irisirende Blättchen und Tafeln liefern. In dem von Gorup-Besanez beschriebenen Apparat (1) sublimirt, geben diese ein ungleichförmiges, z. Th. aus Blättchen, z. Th. aus einer weniger flüchtigen dichten zerreiblichen Masse bestehendes Product, welches durch Behandlung mit kaltem Chloroform in zwei von Gorup-Besanez als Tetrachlorguajacon und Tetrachlorkreoson bezeichnete Substanzen zerlegt werden kann. Das *Tetrachlorguajacon*, $C_7H_2Cl_4O_2$, ist der in kaltem Chloroform unlösliche Antheil und beträgt etwa $\frac{8}{9}$ des Gemenges. Es bildet geruchlose citrongelbe goldglänzende Schuppen oder eine aus verwachsenen Blättchen bestehende Krystallmasse. Es ist idioelectricisch, sublimirt bei etwa 180° , wird aber durch rasches Erhitzen unter Bildung kupferrother Blättchen und Nadeln zersetzt. In Wasser und kaltem Weingeist ist es fast unlöslich, in kaltem Aether langsam, in kochendem Weingeist oder Chloroform leicht löslich. Von Salzsäure und Salpetersäure wird es nicht erheblich angegriffen, von Schwefelsäure in der Wärme mit braunrother Farbe unter Entwicklung stechender Dämpfe, von Ammoniak in der Wärme mit violetter, später purpurroth werdender Färbung aufgenommen; die ammoniakalische Lösung hinterläßt bei dem Verdunsten einen schwarzbraunen amorphen Rückstand. Verdünnte Kalilauge färbt die Krystalle in der Kälte schwarzgrau oder schwarz und löst sie in der Wärme mit schwarzbrauner Farbe, ohne beim Erkalten Krystalle abzuscheiden. Das sehr ähnliche *Tetrachlorkreoson*, $C_8H_4Cl_4O_2$, geht bei der Behandlung des erwähnten Sublimates mit kaltem Chloroform in Lösung. Es ist von blässer, matt citrongelber Farbe und erscheint unter dem Mikroskop aus vierseitigen rhombischen Blättchen bestehend. Es sublimirt leichter, etwa bei 160 bis 170° , zersetzt sich aber ebenfalls bei raschem Erhitzen. In Aether

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 265.

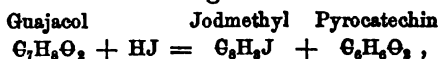
und Essigsäure ist es noch schwieriger löslich als die vorhergehende Verbindung. Von Kalilauge wird es grasgrün gefärbt und in der Wärme mit schwarzbrauner Farbe, von Ammoniak mit bräunlichrother Farbe gelöst. — Gorup-Besanez betrachtet diese beiden Verbindungen als Homologe eines Körpers von der Zusammensetzung des Tetrachlorchinons, folglich als gechlorte Derivate zweier mit Hydrochinon (oder wahrscheinlicher einem Isomeren) homologen, noch nicht isolirten Substanzen: des *Guajacons*, $C_7H_6O_2$, und des *Kreosons*, $C_8H_6O_2$. Ihre Bildung entspricht wahrscheinlich den Gleichungen:



Das früher beschriebene Hexachlorxylon, so wie das Pentachlorxylon stimmen in allen Eigenschaften, das Verhalten zu Aether ausgenommen, mit diesen Verbindungen überein und scheinen nach neueren Versuchen von Gorup-Besanez nur Gemenge von Tetrachlorkreoson mit Trichlorguajacon, $C_7H_2Cl_4O_2$, und Trichlorkreoson, $C_8H_2Cl_4O_2$, zu sein (vgl. S. 691). — Wird das mit Wasser gesättigte Kreosot mit Jod und überschüssigem Phosphor in der von Müller (1) beschriebenen Weise behandelt, so destillirt Jodmethyl (nebst etwas Phosphor, zuletzt erscheint ein Sublimat von Hydrojod-Phosphorwasserstoff) und in der Retorte bleibt ein zähflüssiger Rückstand, der neben amorphem Phosphor ein phosphorhaltiges, nicht näher untersuchtes Oel von furchtbarem Geruch, und Pyrocatechin enthält. Letzteres wurde durch Auslaugen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlens. Baryt, Fällen des Filtrats mit essigs. Blei, Zersetzen des gewaschenen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff, Verdampfen der Lösung, Pressen der erhaltenen Krystalle und Sublimiren mit seinen charac-

(1) Jahresber. f. 1864, 525.

Kreosot. teristischen Eigenschaften isolirt (1). Erfolgt die Bildung desselben nach der Gleichung :



so wäre das Guajacol als Methylpyrocatechin zu betrachten und demnach mit Pyrocatechin homolog. Zur Feststellung dieser Beziehung hält Gorup-Besanez aber weitere Versuche für nothwendig, da die Reaction keine glatte ist. — Aus den im Vorstehenden dargelegten Thatsachen ergibt sich, daß das rheinische Kreosot mit dem von Völcker untersuchten identisch, aber verschieden ist von dem mährischen, so wie wahrscheinlich von dem englischen. Beide Producte stehen gleichwohl, da sie nur in dem Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile abzuweichen scheinen, einander sehr nahe : das rheinische Kreosot enthält vorwiegend eine Guajacolverbindung und nur wenig Kreosolverbindung, in dem mährischen und englischen bildet dagegen die letztere den Hauptbestandtheil. Die Abweichungen in der Zusammensetzung, wie sie für diese verschiedenen Varietäten gefunden worden sind, erklären sich hierdurch in befriedigender Weise. Gorup-Besanez bespricht in Seiner Abhandlung nochmals ausführlich die (jetzt wohl nicht mehr zweifelhafte) Verschiedenheit des Buchenholztheer-Kreosots von dem sog. Steinkohlentheer-Kreosot und giebt eine Zusammenstellung der auf diese Frage bezüglichen geschichtlichen Daten. Er vermuthet, daß das in dem Kreosot enthaltene sauerstofffreie Radical nicht das mit dem Phenyl homologe C_6H_5 (wie Hlasiwetz angenommen hatte), sondern der Kohlenwasserstoff C_8H_5 ist. Für diese Annahme spricht nach Ihm, daß die Mutterlauge der Kaliumverbindungen nach der Abschei-

(1) Nach einer vorläufigen Mittheilung von E. Probst (Zeitschr. Chem. 1867, 280) entsteht auch beim Schmelzen von Buchenholztheer-kreosot mit überschüssigem Kalihydrat neben anderen Producten Brenzkatechin.

dung des Oels bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine saure Flüssigkeit vom Geruch der Propionsäure liefert. Vgl. S. 691.

Auch K. Frisch (1) hat das rheinische Buchenholztheer-Kreosot (2) untersucht. Er fand das spec. Gewicht desselben bei $20^{\circ} = 1,0874$ und für die Zusammensetzung im Mittel mehrerer Analysen 73,5 pC. Kohlenstoff und 7,33 pC. Wasserstoff. Es begann bei 195° zu siedend und destillirte zum größten Theil bei 204° (dieses Destillat ergab 72,9 pC. Kohlenstoff und 7,13 pC. Wasserstoff). Aus dem ursprünglichen Kreosot erhielt Frisch durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilösung, Auspressen der in weissen seideglänzenden Nadeln anschliessenden Verbindung, Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Waschen mit Aether ein Salz, welches Er nach dem (22,3 pC. betragenden) Kaligehalt als neutrales Kreosolkalium betrachtet. Seine weiteren Angaben über das Verhalten dieses Kreosots gegen Lösungsmittel stimmen im Wesentlichen mit denen von Gorup-Besanez überein; Seine Versuche waren aber besonders auf die Nachweisung des im Kreosot enthaltenen sauerstofffreien Radicals gerichtet. Da dasselbe aus der Mutterlauge des Kreosolkaliums, welche noch reichliche Mengen dieses Salzes enthält, nicht isolirt werden konnte, so unterwarf Er das Kreosot der Einwirkung von Salpetersäure, Chlor und Schwefelsäure. Läßt man Kreosot tropfenweise in Salpetersäure fließen, so entsteht unter heftiger Einwirkung Oxalsäure und ein harzartiger Körper, der bei fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure in eine hellgelbe, seideglänzende, in der Kälte erstarrende Masse übergeht. Alkohol entzieht derselben eine krystallisirbare Substanz, welche

(1) J. pr. Chem. C, 228; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 896; Arch. Pharm. [2] CXLI, 9; Chem. Centr. 1867, 678; Bull. soc. chim. [2] VIII, 269. — (2) Ebenfalls aus der S. 688 angeführten Quelle stammend.

Kreosot. nach wiederholtem Umkrystallisiren in hellgelben Prismen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Pikrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3O$, erhalten wird (auch das Kalisalz wurde analysirt). Wird das Kreosot mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, die Mischung dann mit Wasser verdünnt und nun mit Salpetersäure gekocht, so entsteht ebenfalls Oxalsäure und ein mit Krystallen durchsetztes harziges Product, das durch Extraction mit Ammoniak und Verdunsten der Lösung ein in glänzenden gelben Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz liefert. Dasselbe ist schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser löslich; aus der mit Salpetersäure versetzten heißen wässrigen Lösung krystallisiren beim Erkalten gelbe Prismen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Dinitrophenylsäure. — Die Erscheinungen bei der Behandlung des Kreosots mit chlors. Kali und Salzsäure beschreibt Frisch eben so wie Goup-Besanez. Die zuletzt erhaltene pflasterartige, mit Krystallen durchsetzte Masse ergab nach dem Auswaschen mit kaltem Weingeist durch Auflösen in kochendem Alkohol eine Krystallisation von glänzenden goldgelben Schüppchen, welche sich als ein Gemenge von Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, und Dichlorchinon, $C_6Cl_2H_2O_2$, erwiesen. Von verdünnter Kalilauge wurden sie in gelinder Wärme zu einer purpurrothen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich beim Erkalten ein brauner humusartiger Körper und Krystalle von chloranils. Kali abschieden. Mit Wasser zerrieben und mit schwefliger Säure gesättigt, gingen die Schuppen des gechlorten Productes nach mehrtägigem Stehen und schließlichem Erhitzen zum Sieden z. Th. in schmutzigweiße Krystalle, z. Th. in ein weißes Pulver über, welche Ausscheidung in kaltem Wasser unlöslich war, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen wurde. Aus dieser Lösung krystallisirten bei der Verdunstung perlmutterglänzende grauweiße Blättchen, die das Verhalten des Di- und Tetrachlorhydrochinons zeigten und dunkelviolette, im auffallenden Licht schwarz-

Kreosot.

grüne Nadeln von Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon. Durch lange fortgesetzte Behandlung des ursprünglichen gechlorten Productes mit Chlor gelang es, dasselbe vollständig in Chloranil (das übrigens nur in sehr geringer Menge erhalten wurde) überzuführen. Frisch vermuthet, daß das von Gorup-Besanez beschriebene Hexachlorxylon ebenfalls nichts Anderes als eine solche Mischung ist (vgl. S. 687). — In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kreosot bei 24stündiger Digestion zu einer rothen Flüssigkeit, welche durch Zink entfärbt wird, sich an der Luft aber wieder röthet. Sie enthält eine Sulfosäure, deren Barytsalz durch Verdunsten der Lösung im Vacuum in fast farblosen kugeligen Massen krystallisirt und in Wasser leicht, mit bräunlichrother Farbe, schwieriger in heißem Alkohol löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten oder auf Wasserzusatz als Gallerte oder breiartige Masse ab. Die Zusammensetzung des im Vacuum (oder bei 100°) getrockneten Salzes entspricht der Formel $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{BaSO}_4) + \text{H}_2\text{O}$. Das pflasterartige, von dem eingemengten Kreosot nur schwierig zu befreiende Bleisalz scheint die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{PbSO}_4$ zu haben. Frisch betrachtet nach diesen analytischen Ergebnissen die Säure als Phenylschwefelsäure. — Der Versuch, aus dem Kreosot ein neutrales Blei- und Kalksalz darzustellen, blieb erfolglos. Auch die Einwirkung von Chromsäure auf das in Schwefelsäure gelöste Kreosot (wobei sich ein aromatischer Geruch entwickelt und aus der sich dunkelbraun färbenden Flüssigkeit eine harzige Substanz abgeschieden wird) ergab kein bestimmtes Resultat. — Aus der Bildung der Di- und Trinitrophenylsäure bei der Behandlung des Kreosots mit Salpetersäure und aus der Bildung der Phenylschwefelsäure und der gechlorten Chinone, welche nach Frisch's Ansicht nicht von dem Kreosol (und Guajacol) stammen, zieht Derselbe den Schluß, daß das im Buchenholztheer enthaltene sauerstofffreie Radical Phenyl, C_6H_5 , ist, und daß das Kreosot wahrscheinlich dem sauren Kreosolkalium

entspricht. Aus der Formel $2[C_6H_5(C_6H_5)O_2, C_6H_{10}O_2] + H_2O$ berechnet sich eine mit der für dieses Kreosot gefundenen annähernd übereinstimmende Zusammensetzung (C 73,1 pC.; H 6,94 pC.).

Xylol und
Derivate.
Chlorxylol.

Ch. Lauth und E. Grimaux (1) haben die nachstehenden chlorhaltigen Derivate des Xylols dargestellt.

1) *Monochlorxylol*, $C_8H_9Cl = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ (2), bildet sich beim mehrstündigen Einleiten von Chlor in Xyloldampf. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Product siedet zwischen 190 und 195°, greift die Augen stark an und wird schon in der Kälte durch salpeters. Silber gefällt. Beim Erhitzen mit essigs. Silber entsteht neben Chlorsilber eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche essigs. Tolyl zu sein scheint. Wird es eine Stunde lang mit $\frac{1}{2}$ Mol. salpeters. Blei und 6 bis 7 Th. Wasser erhitzt, so entsteht Tolylaldehyd, C_6H_8O , als eine nach Bittermandelöl und Zimmtöl riechende, mit zweifach-schweflgs. Natron verbindbare Flüssigkeit von dem Siedepunkt 200° (3). — *Dichlorxylol*, $C_8H_7Cl_2$, wird erhalten, wenn man die zwischen 230 und 240° so wie die zwischen 240 und 250° siedenden Antheile des rohen Chlorxylols in einer Kältemischung gut abkühlt und die abgepresste Krystallmasse aus Aether umkrystallisirt. Es setzt sich aus Alkohol bei raschem Erkalten in rhombischen Blättchen oder dünnen Tafeln, aus Aether oder Aetheralkohol bei sehr langsamer Verdunstung in ziemlich grossen durchsichtigen Krystallen ab, schmilzt bei 100°, erstarrt wieder zu einer strahligen Masse und destillirt unter Zersetzung bei 240 bis 245°. Mit Hollemann's (4) Dichlorxylol (Siedep. 222°) ist demnach der

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 283; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 115; Zeitschr. Chem. 1867, 381; Chem. Centr. 1867, 830. — (2) Es ist die von Vollrath (Jahresber. f. 1866, 605) als *Chlortolyl* (Chlorxylol) beschriebene Verbindung. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 267. — (4) Jahresber. f. 1865, 556.

von Lauth und Grimaux erhaltene Körper nicht identisch.

Dinitroxylol, $C_8H_8(NO_2)_2$, bildet sich, nach E. L u h - m a n n (1), leicht bei der Behandlung von Xylol und überschüssiger concentrirter Salpetersäure. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 92° und geht durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung in *Nitroxylidin*, $C_8H_8(NH_2)(NO_2)$, über, welches aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällt wird und aus Alkohol in langen orangefarbenen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 130° , sublimirt unzersetzt und löst sich nicht in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Das salzs. Salz, $C_8H_8(NH_2)(NO_2), HCl$, krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln. — *Xylendiamin*, $C_8H_8(NH_2)_2$, bildet sich bei der Behandlung von Dinitroxylol mit Zinn und Salzsäure. Das nach der Entfernung des Zinns beim Verdunsten krystallisirende salzs. Salz, $C_8H_8(NH_2)_2, 2HCl$, liefert durch Erhitzen mit Aetzkalk die in feinen Nadeln sublimirende Base (2). — *Trinitroxylol*, $C_8H_7(NO_2)_3$, entsteht beim Behandeln von Xylol mit Salpeterschwefelsäure in der Siedehitze. Es ist schwerer löslich in Weingeist als das Dinitroxylol, krystallisirt daraus in feinen weißen Nadeln, schmilzt bei 177° und verwandelt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Dinitroxylidin, $C_8H_7(NO_2)_2(NH_2)$ und in Nitroxylendiamin, $C_8H_7(NO_2)(NH_2)_2$ (3).

R. Fittig, W. Ahrens und L. Mattheides (4) kommen durch eine vergleichende Untersuchung des Xylols des Steinkohlentheers und des Methyltoluols (Dimethylbenzols) zu dem Resultat, daß diese beiden Kohlenwasser-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 274; Bull. soc. chim. [2] X, 147. —

(2) Ueber das Verhalten des salzs. Xylendiamins gegen Brom vgl. Jahresber. f. 1865, 431. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 530. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 15; Zeitschr. Chem. 1867, 523; Bull. soc. chim. [2] IX, 492; Phil. Mag. [4] XXXIV, 507.

Di- und Tri-
nitroxylol.

stoffe nicht, wie früher (1) vermuthet wurde, identisch, sondern verschieden sind. — *Dinitroxylol*, $C_8H_8(N\Theta_2)_2$: Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt das Xylol in ein Gemisch von Mono- und Dinitroxylol, in der Wärme entsteht dagegen fast nur das letztere, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen läßt. Es krystallisirt in farblosen, in der Regel plattgedrückten Nadeln, die sich leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol lösen und bei 93° schmelzen. — *Dinitromethyltoluol*: Bei gleicher Behandlung des Methyltoluols mit rauchender Salpetersäure bilden sich in gelinder Wärme zwei isomere Dinitroverbindungen, die durch oft wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol zu trennen sind; das schwerer lösliche α -Dinitromethyltoluol krystallisirt in zolllangen, sehr zerbrechlichen, farblosen Nadeln, die bei $123^\circ,5$ schmelzen; das β -Dinitromethyltoluol dagegen in ziemlich großen, farblosen, monoklinometrischen Krystallen, die wie das Dinitroxylol bei 93° schmelzen. — *Nitroamidoxylol* (Nitroxylidin), $C_8H_8(N\Theta_2)NH_2$, wie es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Dinitroxylols in weingeistigem Ammoniak erhalten wird (vgl. S. 693), krystallisirt aus Wasser oder Alkohol beim Erkalten in orangerothen Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten aus letzterem in gut ausgebildeten, wie es scheint monoklinometrischen Krystallen. Es schmilzt bei 123° und löst sich kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser und leicht in siedendem Alkohol. Das salzsaure Salz, $C_8H_8(N\Theta_2)NH_2, HCl$, das schwefels. Salz, $2[C_8H_8(N\Theta_2)NH_2], 8H_2\Theta_4$, und das oxals. Salz, $2[C_8H_8(N\Theta_2)NH_2], C_2H_2\Theta_4$, bilden leicht lösliche nadelförmige Krystalle. — *Diamidoxylol* (Xylendiamin), $C_8H_8(NH_2)_2$, entsteht beim Kochen von Dinitroxylol mit Zinn und concentrirter Salzsäure (vgl. S. 693), und krystallisirt aus Wasser in farblosen, am Licht sich rasch färbenden Nadeln, die sich leicht in heißem

(1) Jahresber. f. 1865, 537.

Wasser wie in Alkohol lösen und bei 152° schmelzen. Das ^{Di- und Tri-}salzs. Salz, $C_6H_5(NH_2)_2, 2HCl$, ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten wässerigen Lösung in am Licht sich färbenden, monoklinometrischen Prismen ab; salzs. Diamidoxylolzinnehlortür, $C_6H_4N_2, 2HCl + 2SnCl$, krystallisirt ebenfalls in monoklinometrischen Prismen; das schwefels. Salz, $C_6H_4N_2, 8H_2SO_4$, ist ein in Alkohol schwer lösliches krystallinisches Pulver. — α -Nitroamidomethyltoluol, $C_6H_5(NO_2)NH_2$, wird aus α -Dinitromethyltoluol in derselben Weise wie das Nitroamidoxylol dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in langen goldgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und sich schwer in Wasser aber leicht in Alkohol lösen. Das ebenfalls in concentrirter Salzsäure schwer lösliche salzs. Salz krystallisirt in langen gelblichen Nadeln. Aus dem β -Dinitromethyltoluol liefs sich keine gut characterisirte krystallinische Base erhalten. — *Trinitroxylol*, $C_6H_7(NO_2)_3$, bildet sich sehr leicht beim gelinden Erwärmen von Xylol mit Salpeterschwefelsäure; es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und krystallisirt in dünnen, zuweilen plattgedrückten Nadeln von dem Schmelzpunkt 176 bis 177° . — Das in gleicher Weise mittelst Methyltoluol erhaltene *Trinitromethyltoluol*, $C_6H_7(NO_2)_3$, ist in heißem Alkohol viel leichter löslich, krystallisirt in größeren, ganz farblosen Nadeln und schmilzt bei 137° . — Durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff geht das Trinitroxylol leicht in Dinitroamido- und Nitrodiamidoxylol über, welche Basen schon von Bussenius und Eisenstuck (1) beschrieben wurden; das Trinitromethyltoluol wird zwar ebenfalls zu basischen Körpern reducirt, dieselben sind aber harzartig und nicht rein abzuscheiden. — *Dibromxylol*, $C_6H_5Br_2 = C_6H_4Br_2, 2CH_3$, bildet sich bei 24stündiger

(1) Jahresber. f. 1860, 469.

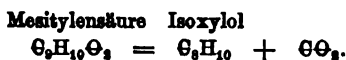
Di- und Tri-
nitroxylol.

Berührung von Xylol mit überschüssigem Brom und krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern; es schmilzt bei 69° , siedet unzersetzt bei 255 bis 256° und giebt an alkoholische Kalilösung in der Siedehitze kein Brom ab. — *Dibrommethyltoluol* unterscheidet sich von dem Dibromxylol nur durch den um 3° höher liegenden Schmelzpunkt (72 bis 73°). — *Nitrodibromxylol*, $\text{C}_8\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{Br}_2$, scheidet sich aus der in der Wärme bewirkten Auflösung des Dibromxylols in rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Wasser ab und bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol lange farblose, bei 108° schmelzende Nadeln. — Das in derselben Weise dargestellte, sonst sehr ähnliche *Nitrodibrommethyltoluol* schmilzt bei etwa 112° . — *Nitrobromxylol*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NO}_2)\text{Br}$, aus Monobromxylol (Siedep. 203 bis 204°) durch Lösen in abgekühlter rauchender Salpetersäure dargestellt, ist eine schwach gelbliche, am Licht sich röthlich färbende Flüssigkeit, welche bei 260 bis 265° unter theilweiser Zersetzung siedet. — *Parabromtoluylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_2$, durch Oxydation von Monobromxylol mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure erhalten, setzt sich aus der alkoholischen Lösung als krystallinisches Pulver ab, schmilzt bei 205 bis 206° und löst sich nur wenig in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol; das Barytsalz, $2\text{C}_8\text{H}_6\text{BrBaO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, und das Kalksalz, $2\text{C}_8\text{H}_6\text{BrCaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisiren in Nadeln; das Silbersalz, $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrAgO}_2$, ist ein flockiger, am Licht sich färbender Niederschlag; parabromtoluyls. Aethyl, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$, ist ein angenehm riechendes, in Wasser lösliches Liquidum, welches bei 270 bis 275° ohne Zersetzung siedet und bei -5° krystallinisch erstarrt. — *Nitroparabromtoluylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{BrO}_2$, scheidet sich aus der erwärmten Lösung der Parabromtoluylsäure in rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Wasser flockig ab und bildet farblose, bei 175 – 176° schmelzende Krystalle; das Barytsalz, $2\text{C}_8\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{BrBaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in leicht löslichen Nadeln, das Kalksalz, $2\text{C}_8\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{BrCaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, in warzenförmigen

Aggregaten. — *Paradibromtoluylsäure*, $C_8H_5Br_2O_2$, entsteht, wiewohl nur sehr langsam, durch Oxydation von Dibromxylol mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure, ist in kaltem Wasser unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln, die bei 186 bis 186° schmelzen. Das leicht lösliche Barytsalz, $2C_8H_5Br_2BaO_2 + 9H_2O$, bildet seideglänzende Nadeln; das Silbersalz, $C_8H_5Br_2AgO_2$, ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — *Dirxylol*, $C_{16}H_{18} = 2C_8H_9$, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Monobromxylol, welches mit 2 Vol. eines Gemenges von Toluol und Xylol verdünnt ist. Es ist ein bei 290 bis 295° siedendes, stark lichtbrechendes Liquidum.

Amylxylol (Amylxylol), $C_{11}H_{20} = C_6H_5\left\{\begin{smallmatrix} (CH_2)_3 \\ C_5H_{11} \end{smallmatrix}\right.$, wird Amylxylol. nach Bigot und Fittig (1) analog wie das Amyltoluol (S. 667) erhalten. Es ist eine dem Amylbenzol und Amyltoluol sehr ähnlich riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 232 bis 233° und dem spec. Gew. 0,8951 bei 9°. Rauchende Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure geben damit nur dickflüssige, nicht destillirbare Nitroverbindungen. In rauchender Schwefelsäure löst es sich leicht unter Bildung von *Amylxylolschwefelsäure*, $C_{11}H_{20}SO_2$, deren Barytsalz, wie auch das Kalisalz, $C_{11}H_{19}KSO_2$, sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar sind. Auch mit Brom läßt sich aus dem Amylxylol kein wohl characterisirtes Derivat erhalten.

R. Fittig und J. Velguth (2) bezeichnen einen Isoxylol. neuen, dem Xylol isomeren, beim Erhitzen von Mesitylensäure mit Aetskalk entstehenden Kohlenwasserstoff als *Isoxylol* :



Das Isoxylol siedet bei 137 bis 138° und unterscheidet sich

(1) In der S. 611 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 536; Bull. soc. chim. [2] VIII, 424.

von dem Xylol nur durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel; die Nitro- und Bromderivate sind von denen des Xylols nicht zu unterscheiden. Während das Xylol durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure leicht in Toluylsäure übergeht, wird das Isoxylol unter genau denselben Verhältnissen gar nicht oder doch nur sehr langsam oxydirt und liefert keine Toluylsäure; bei der Oxydation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht eine mit der Phtalsäure und Terephtalsäure isomere Säure, die *Iso-phtalsäure*. Diese Säure löst sich kaum in kaltem, sehr schwer in heißem Wasser, leichter in Alkohol und krystallisirt in zolllangen, äußerst feinen Nadeln, die erst über 300° schmelzen und ohne Schwärzung sich verflüchtigen. Das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz bildet, wie das Kalksalz, nadelförmige Krystalle.

Cumol-
derivate.
Bromcumol.

Beim Stehen einer Mischung von Brom und Cumol (Propylbenzol, aus Römisch-Kümmelöl) bildet sich, nach E. Meusel (1), *Monobromcumol*, welches nach wiederholter Rectification den Siedep. 218 bis 220° und das spec. Gew. 1,3223 bei 13° zeigt. Es wird von weingeistigem Kali nicht zersetzt und liefert bei der Oxydation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure (analog wie Bromtoluol und Bromäthylbenzol) Bromdracylsäure (Schmelzp. 249 bis 251°) und Essigsäure. Bei Ueberschuß an Brom entsteht bei längerem Stehen die aus warmem Weingeist in concentrisch geordneten Prismen anschließende, bei 99 bis 100° schmelzbare, in höherer Temperatur sich zersetzende Verbindung $C_9H_7Br_3$. Läßt man Brom bei Gegenwart von Wasser auf Cumol einwirken, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Dibrombenzoësäure; mit Benzol bildet sich unter diesen Umständen keine Säure, mit Toluol, Brom und Wasser erhält man dagegen (beim Erhitzen auf 170 bis 200°) Bromdracylsäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 323; Bull. soc. chim. [2] VIII, 93.

Nitrocumol, $C_9H_{11}(NO_2)$, durch Behandlung von Cumol mit concentrirter Salpetersäure, Waschen mit Wasser und Ammoniak, Destillation mit Wasserdämpfen und schließliche Rectification erhalten, krystallisirt nach L. Schaper (1) in langen gelblichen Nadeln, schmilzt bei 71° und siedet bei 265° ohne Zersetzung. — Reducirt man Nitrocumol mit Zinn und Salzsäure, so krystallisirt aus dem heißen, etwas verdünnten Filtrat *salzs. Cumidin-Chlorzinn*, $C_9H_{11}(NH_2)$, HCl , $2 SnCl$, in glänzenden Blättchen; nach der Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man *salzs. Cumidin*, $C_9H_{11}(NH_2)$, HCl , in langen prismatischen Krystallen und aus diesem durch Vermischen mit Ammoniak das *Cumidin*, $C_9H_{11}(NH_2)$, als weissen flockigen Niederschlag. Es krystallisirt aus heißem Wasser wie aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln von dem Schmelzp. 62° . — *Paranitroxylylsäure*, $C_9H_9(NO_2)_2O_2$, bildet sich durch Oxydation des Nitrocumols mit Chromsäure und krystallisirt aus heißem Wasser oder aus Alkohol in feinen, bei 195° schmelzenden Nadeln. Das Barytsalz, $2 C_9H_8Ba(NO_2)_2O_2 + 9 H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln; das Kalksalz, $C_9H_8Ca(NO_2)_2O_2 + 3 H_2O$, in zu Drusen vereinigten Nadeln; das schon in der Wärme der Hand schmelzbare paranitroxylyls. Aethyl, $C_9H_8(C_2H_5)(NO_2)_2O_2$, in langen feinen Nadeln.

Nitrocumol.

Phosphorsäureanhydrid wirkt, nach V. Louguinine (2), auf reines Cuminol mit großer Heftigkeit ein, wobei das letztere in eine harzartige Masse übergeht. Destillirt man dagegen das Cuminol über geschmolzenes Chlorzink, so verwandelt es sich unter lebhafter Wärmeentwicklung in einen Kohlenwasserstoff, der nach der Rectification über Natrium den Siedepunkt (172 bis 173°), den Geruch und die Zusammensetzung des Cymols, $C_{10}H_{14}$, hat. — Bitter-

Cymol.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 12; Chem. Centr. 1868, 837; Bull. soc. chim. [2] VIII, 97. — (2) Compt. rend. LXIV, 785; Bull. soc. chim. [2] VIII, 205; Zeitschr. Chem. 1867, 851; J. pr. Chem. CII, 58; Chem. Centr. 1868, 54.

mandelöl wird weder durch Phosphorsäureanhydrid (1) noch durch Chlorzink verändert.

Unterwirft man, nach Louguinine und Lippmann (2) das beim Zusammenreiben von gleichen Aeq. Campher und Fünffach-Chlorphosphor entstehende halbflüssige Gemenge einer ganz langsamen Destillation, so bildet sich Cymol in mindestens eben so großer Menge als bei dem gewöhnlichen Verfahren, nach den Gleichungen :



Die zweite Spaltung erfolgt durch die langsame Destillation. Das Destillat wird zur Entfernung der Salzsäure und des Phosphoroxychlorids mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und schließlich über Natrium rectificirt. Das gewonnene Cymol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, siedet bei 175 bis 178°.

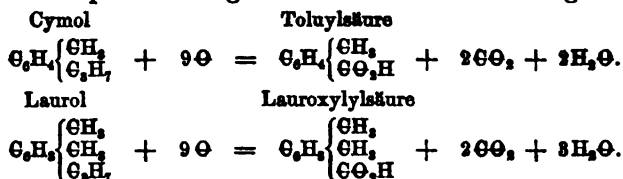
Lauroi.

R. Fittig, A. Köbrich und T. Jilke (3) haben die Zersetzung des Camphers durch schmelzendes Chlorzink näher untersucht und gefunden, daß dieselbe nicht, wie Gerhardt (4) annahm, nach der Gleichung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ verläuft, sofern dabei, neben verhältnißmäßig wenig Cymol, eine größere Anzahl von Kohlenwasserstoffen entsteht, welche durch fractionirte Destillation nur schwierig von einander trennbar sind. Beim allmählichen Eintragen von Campher in bis zum beginnenden Schmelzen erhitztes Chlorzink geht eine reichliche Menge eines Anfangs farblosen, später dunkel gefärbten Liquidums über, welches, durch wiederholte Destillation über Chlorzink von noch unzersetzttem Campher möglichst befreit, bei der fractionirten Destillation (des oberhalb 150° siedenden Theils über Natrium) in folgende Körper zerfällt : 1) Das nur wenig be-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 632. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 374; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 260; Zeitschr. Chem. 1867, 729; Chem. Centr. 1867, 798. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 199; Zeitschr. Chem. 1867, 104; Chem. Centr. 1868, 242; Ann. ch. phys. [4] XIV, 470. — (4) Traité de chim. org. III, 608.

tragende, unter 100° siedende Destillat enthält neben sauerstoffhaltigen Körpern, darunter wie es scheint Aceton, vielleicht etwas Benzol. 2) Das Destillat bei 108 bis 112° besteht hauptsächlich aus Toluol. 3) Das Destillat bei 138 bis 143° ist Xylol. 4) Das Destillat bei 164 bis 167° enthält das Pseudocumol (Trimethylbenzol) des Steinkohlentheers; es liefert mit überschüssigem Brom die aus Alkohol oder Benzol in langen Nadeln krystallisirende, bei 224 bis 225° schmelzende Bromverbindung $C_9H_9Br_3$, und mit Salpeterschwefelsäure das ebenfalls krystallisirbare, bei 230° schmelzende Trinitropseudocumol, $C_9H_9(NO_2)_3$. 5) Das Destillat bei 173 bis 176° enthält, neben etwas Pseudocumol, hauptsächlich Cymol, $C_{10}H_{14}$; es liefert durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure neben anderen Nitrokörpern aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirendes, bei 119° schmelzendes Trinitrocymol, $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$; mit rauchender Schwefelsäure Cymolschwefelsäure, deren Barytsalz, $2C_{10}H_{13}BaSO_4 + 3H_2O$, in leicht löslichen rhombischen Blättchen krystallisirt; durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Terephtalsäure und Essigsäure, mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure (Schmelzp. 177°). 6) Das Destillat bei 185 bis 188° enthält einen als *Lauroi* bezeichneten Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{16}$, von dem Siedep. 188° und dem spec. Gew. 0,887 bei 10°. Derselbe verwandelt sich in Berührung mit 3 Mol. Brom nach und nach in *Tribromlauroi*, $C_{11}H_{13}Br_3$, welches aus heissem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt, bei 125° schmilzt und durch alkoholische Kalilösung in der Siedehitze nicht zersetzt wird. Salpeterschwefelsäure erzeugt eine feste, bei 84° schmelzende Nitroverbindung; verdünnte Salpetersäure oxydirt das *Lauroi* zu einer, wie es scheint von der Xylylsäure etwas verschiedenen und deshalb als *Lauroxylylsäure* bezeichneten Säure, $C_9H_{10}O_4$. Dieselbe ist kaum in kaltem, sehr schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol löslich und scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung als undeutlich krystallinisches Pulver, aus Alkohol in harten

Warzen ab. Sie schmilzt bei 155°. Das Barytsalz, $C_9H_9BaO_2 + 2H_2O$, ist, wie das analog zusammengesetzte Kalksalz, in Wasser leicht löslich und krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln; das Silbersalz, $C_9H_9AgO_2$, ist ein weißer aus heißem Wasser in kleinen Mengen krystallisirender Niederschlag. Durch Chromsäure wird die Lauroxylsäure weiter oxydirt, indem wie es scheint als letztes Oxydationsproduct Essigsäure entsteht. Die Beziehung des Cymols und Laurols und die Analogie der Oxydationsproducte ergibt sich aus den Gleichungen:



Mesitylen
und
Derivate.

Kekulé (1) hat die Constitution des Mesitylens vom Standpunkt der von ihm entwickelten Theorie über die Constitution der aromatischen Verbindungen besprochen.

Zur Darstellung des Mesitylens empfehlen R. Fittig und W. H. Brückner (2) das nachstehende Verfahren. Man bringt in große tubulirte Retorten trockenen Sand, dann 1 Vol. käufliches Aceton und gießt in einem langsamen aber continuirlichen Strom ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser hinzu. Nach 24 stündigem Stehen wird abdestillirt, indem man die Vorlage wechselt, wenn (statt des anfänglich übergehenden wasserhaltigen Acetons) sich in der Retorte ölige Streifen zeigen. Es geht jetzt mit den Wasserdämpfen ein gelblich gefärbtes, im Wesentlichen aus Mesitylen bestehendes Oel über, dann färbt sich, unter gleichzeitigem Auftreten von schwefliger Säure, der Retorteninhalte vorübergehend tief indigblau. Das abgehobene, mit Wasser und Natronlauge

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 214. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 42; Zeitschr. Chem. 1868, 493.

gewaschene und entwässerte Oel liefert bei fractionirter Destillation, schliesslich über Natrium reines Mesitylen von constantem Siedepunkt. — In dem höher, bis gegen 300° siedenden Theil des rohen Mesitylens ist ein bei 194 bis 196° siedender Kohlenwasserstoff enthalten, dem wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{14}$ zukommt.

R. Fittig und J. Storer (1) haben im Anschluss an die frühere Untersuchung (2) noch die folgenden Substitutionsproducte des Mesitylens beschrieben. *Nitromesitylen*, $C_9H_{11}(NO_2)$, bildet sich beim Erwärmen von Mesitylen mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,38 so wie auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Mesitylensäure. Durch Destilliren mit Wasserdämpfen, Rectificiren für sich und Umkrystallisiren des erstarrenden Theils aus Alkohol erhält man es rein. Er krystallisirt in schön ausgebildeten, zolllangen, durchsichtigen Prismen oder auch in grossen tafelförmigen Krystallen, löst sich fast in jedem Verhältniss in siedendem Alkohol, schmilzt bei 41° und siedet ohne Zersetzung bei 240 bis 250°. Es ist verschieden von dem isomeren flüssigen Nitrocumol und dem bei 71° schmelzenden und bei 265° siedenden Nitrocumol (vgl. S. 699). Durch Erhitzen mit zweifach-chroma. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird das reine Nitromesitylen nicht in Nitromesitylensäure verwandelt. — *Amidomesitylen* (Mesidin), $C_9H_{11}(NH_2)$, entsteht beim Kochen von Nitromesitylen mit Zinn und Salzsäure und wird aus dem salzs. Salz durch Ammoniak in farblosen, bei 0° nicht erstarrenden Oeltropfen abgeschieden. Das salzs. Salz, $C_9H_{11}(NH_2)HCl$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet federartige Krystalle oder grosse durchsichtige Säulen; salzs. Amidomesitylen-Chlorsinn, $2(C_9H_{11}N, HCl) + 2SnCl$, nadelförmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, die durch reines Wasser zersetzt werden; oxals. Amidomesitylen,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 1; vorl. Mitth. Zeitschr. Chem. 1867, 102. — (2) Jahresber. f. 1866, 607.

Mesitylen
und
Derivate.

$2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4$, ist ein aus Krystallblättchen bestehender, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag, aus dessen Lösung in siedendem Wasser das Salz sich nicht wieder gewinnen läßt. — *Monobrommesitylen*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$, entsteht bei vorsichtigem Vermischen des gut abgekühlten Mesitylens mit 1 Mol. Brom, und ist, nach der Reinigung durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation, wobei zwischen 190 bis 220° eine kleine Menge einer prachtvoll roth gefärbten Flüssigkeit übergeht, ein wasserhelles, aromatisch riechendes Oel von dem Siedepunkt 225° und dem spec. Gew. 1,3191 bei 10°; es erstarrt vollständig in einer Kältemischung, schmilzt wieder bei +1° und wird durch Natriumamalgam bei niedriger Temperatur kaum angegriffen. — *Nitrobrommesitylen*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{Br}$, bildet sich neben einer kleinen Menge der folgenden Verbindung bei kalter Berührung von Brommesitylen mit einem Gemisch von gleichen Vol. rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in farblosen Krystallen ab, die dem aus Wasser krystallisirten Salmiak sehr ähnlich sind und bei 54° schmelzen. — *Dinitrobrommesitylen*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Br}$, entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Uebergießen von Brommesitylen mit rauchender Salpetersäure, löst sich wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt unter Entwicklung eines moschusartigen Geruchs bei 189 bis 190°. — *Brommesitylensäure*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrO}_3$, bildet sich beim Erhitzen des Monobrommesitylens mit 2 Th. zweifach-chroms. Kali und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 3 Vol. Wasser verdünnt ist, weniger rein bei der Oxydation des Brommesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Die durch Umwandlung in das Natronsalz, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure krystallisirt in schön ausgebildeten, wie es scheint monoklinometrischen Prismen; sie ist selbst in heißem Wasser sehr schwer löslich, schmilzt

bei 212° und sublimirt in langen Nadeln. Das Barytsalz, $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrBaO}_2$, so wie das leichter lösliche Kalksalz, $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrCaO}_2$, krystallisiren in Nadeln, das Kalisalz, $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrKO}_2$, in undeutlichen Krystallen. — *Dibrommesitylen*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2$, bildet sich, wie auch die folgende Verbindung, bei der Darstellung des Monobrommesitylens und findet sich in dem Rückstand nach dem Abdestilliren des letzteren. In größerer Menge entsteht es neben Tribrommesitylen bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Mesitylen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich das Tribrommesitylen fast vollständig aus, während die Mutterlauge das Dibrommesitylen liefert. Es krystallisirt in zolllangen farblosen Nadeln, die bei 60° schmelzen und bei 285° ohne Zersetzung destilliren. Das schon von Hofmann und Cahours erhaltene *Tribrommesitylen*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_3$, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und krystallisirt aus Benzol beim freiwilligen Verdunsten in durchsichtigen monoklinometrischen Prismen von dem Schmelzpunkt 224°.

R. Fittig und W. H. Brückner (1) haben, anschließend an die früheren Angaben (2) über Mesitylensäure und Nitromesitylensäure, noch die nachstehenden Derivate dieser Säuren beschrieben. — *Mesitylens. Magnesia*, $2\text{C}_9\text{H}_5\text{MgO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, löst sich in heißem Wasser nicht viel leichter als in kaltem, leicht in Alkohol, nicht in Aether und krystallisirt in Gruppen von monoklinometrischen Prismen; *mesitylens. Zink*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{ZnO}_2$, ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in Blättchen oder kleinen Nadeln; *mesitylens. Nickel*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{NiO}_2$, bildet hellgrüne, schwer lösliche Krusten; *mesitylens. Mangan*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{MnO}_2$, fleischfarbige Schuppen. *Mesitylens. Aethyl*, $\text{C}_9\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$, durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas erhalten, ist eine farblose, nicht in Wasser aber leicht

(1) In der S. 702 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1866, 610.

Mesitylen
und
Derivate.

in Alkohol lösliche, eigenthümlich nach Rosenöl riechende Flüssigkeit. Es ist schwerer als Wasser, siedet bei 241° und erstarrt unter 0° krystallinisch. — *Mesitylensäureamid*, $C_9H_9O \cdot NH_2$, erhält man durch gelindes Erwärmen von 1 Mol. Mesitylensäure mit etwas mehr als 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor, Eintragen des Products in concentrirtes wässeriges Ammoniak und Umkrystallisiren des mit verdünntem Ammoniak gewaschenen Krystallbrei's aus siedendem Wasser. Es krystallisirt in zarten Nadeln, schmilzt bei 133° , sublimirt unzersetzt, löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, in Alkohol wie in Aether und zerfällt mit Alkalien in Ammoniak und mesitylens. Salz. — *Nitromesitylens. Magnesia*, $2 C_9H_8(N\Theta_2)Mg\Theta_2 + 11 H_2\Theta$, bildet undeutliche, nicht in Aether, sehr leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Wasser lösliche Prismen; *nitromesitylens. Silber*, $C_9H_8(N\Theta_2)Ag\Theta_2$, ist ein flockiger, aus siedendem Wasser in Warzen sich absetzender Niederschlag; *nitromesitylens. Natron*, $C_9H_8(N\Theta_2)Na\Theta_2$, ist zerfielfslich und krystallisirt aus Alkohol in undeutlichen Prismen. *Nitromesitylens. Aethyl*, $C_9H_8(N\Theta_2)(C_2H_5)\Theta_2$, ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in kurzen, bei 72° schmelzenden Prismen. *Amidomesitylensäure*, $C_9H_9(NH_2)\Theta_2$, entsteht beim Erhitzen von Nitromesitylensäure mit Zinn und concentrirter Salzsäure, löst sich nur wenig in Wasser, leicht in heißem Alkohol, in Alkalien wie in Säuren, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 235° und zersetzt sich in höherer Temperatur. *Salzs. Amidomesitylensäure*, $C_9H_9(NH_2)\Theta_2, HCl$, krystallisirt aus überschüssiger Salzsäure in Nadeln und zerfällt beim Erwärmen der wässerigen Lösung unter Abscheidung von freier Amidomesitylensäure.

A. Holtmeyer (1) untersuchte verschiedene schwefelhaltige Derivate des Mesitylens. *Mesitylenschwefelsäure*—

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 686; Bull. soc. chim. [2] X, 37.

chlorid, $C_9H_{11}SO_2Cl$, scheidet sich beim Eingießen einer erhitzten Mischung von mesitylenschwefels. Natron und Fünffach-Chlorphosphor in kaltes Wasser als bald erstarrendes Oel aus. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus letzterem in großen keilförmigen Tafeln und schmilzt bei 57° . Mit Natronlauge bildet es mesitylenschwefels. Natron und mit Alkohol ein Oel, wahrscheinlich den Aether der Mesitylenschwefelsäure. — *Mesitylenschweflige Säure*, $C_9H_{11}SO_2$, erhält man durch Eintragen von mit Natriumamalgam zerriebnem Mesitylenschwefelsäurechlorid in ein trockenes Gemisch von Benzol und Toluol, Abgießen der Kohlenwasserstoffe nach erfolgter Umsetzung, wiederholtes Behandeln der breiigen Masse mit wenig Wasser und Zersetzen des eingeeengten Natronsalzes mit Salzsäure. Die Säure ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich und krystallisirt daraus in zolllangen Nadeln, aus Alkohol in fächerförmigen Nadelanhäufungen. Sie ist luftbeständig und schmilzt bei 98 bis 99° . Das Silbersalz, $C_9H_{11}AgSO_2$, ist ein hellgelber, gallertartiger Niederschlag; das Barytsalz, $C_9H_{11}BaSO_2$, krystallisirt in wasserhaltigen, leicht verwitternden langen Nadeln oder großen rhomboëdrischen Tafeln; das Kalksalz bildet leicht lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln; das Kupfersalz dunkelgrüne, dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle; das Bleisalz leicht lösliche lange Nadeln. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid orangegelb, durch salpeters. Quecksilber weiß gefällt. — Das durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Mesitylenschwefelsäurechlorid entstehende *Mesitylenschwefligsäureamid*, $C_9H_{11}SO_2, NH_2$, ist eine weiße, aus Wasser oder Alkohol in langen glasglänzenden Nadeln krystallisirende Masse. Es schmilzt bei 141 bis 142° und verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. — *Mesitylensulfhydrat*, $C_9H_{11}S$, entsteht leicht beim Behandeln von Mesitylenschwefelsäurechlorid mit Zink und Schwefelsäure und destillirt mit den Wasserdämpfen als eine in der Kälte nicht

erstarrende, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit von dem Siedep. 228 bis 229° und dem spec. Gew. 1,0192. Die Silberverbindung, $C_9H_{11}AgS$, ist ein hellgelber, in heißem Alkohol löslicher Niederschlag; die Quecksilberverbindung, $C_9H_{11}HgS$, krystallisirt aus Alkohol in weißen seideglänzenden Nadeln. Das Mesitylensulfhydrat wird auch durch essigs. Blei, durch Wismuth-, Cadmium- und Palladiumsalze gefällt. — *Mesitylendisulfid*, $(C_9H_{11})_2S_2$, entsteht beim Vermischen von Mesitylensulfhydrat mit Natronlauge. Es bildet hellgelbe glänzende Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei 125°, löst sich nicht in Wasser aber in Alkohol, Aether und Benzol. Die nämliche Verbindung bildet sich auch aus dem Sulfhydrat nach und nach in Berührung mit alkoholischem Ammoniak oder einer Lösung von Chlorcalcium.

Mesitylen-
oxyd.

Mesitylenoxyd (wie es neben Phoron u. s. w. durch Behandlung des Products der Einwirkung von Salzsäure auf trockenes Aceton mit alkoholischer Kalilösung erhalten wird) liefert, nach Holtmeyer (1), mit dem halben Vol. Schwefelsäure gemischt und dann (nach längerem Stehen) destillirt, neben Mesitylen (Siedep. 163 bis 166°) einen bei 193 bis 195° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{14}$. Mit Brom giebt derselbe die krystallisirbare, bei 196 bis 202° schmelzende Bromverbindung $C_{10}H_{12}Br_2$; mit Salpeterschwefelsäure die in Nadelbüscheln anschließende Nitroverbindung $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$, mit concentrirter Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Barytsalz, $C_{10}H_{11}BaSO_3$, in fettglänzenden Nadeln krystallisirt und durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine krystallinische Säure.

Naphtalin
und
Derivate.

H. Vohl (2) hat einige neue Eigenschaften des Naphtalins so wie die Reindarstellung desselben in größerem

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 688; Bull. soc. chim. [2] X, 39. —

(2) J. pr. Chem. CII, 29; Zeitschr. Chem. 1868, 95; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 138; Chem. Centr. 1868, 68; Bull. soc. chim. [2] IX, 233, 386.

Mafsstabe beschrieben. Das durch Behandlung mit Säuren und Alkalien so wie durch mehrmalige Rectification gereinigte und ähnlich dem Schwefel in Stangenform gebrachte Naphthalin ist alabasterartig, zerspringt häufig in der warmen Hand und wird beim Reiben mit Seide negativ electrisch. Das spec. Gew. ist $= 1,15173$ bei 15° , der Schmelzpunkt liegt bei $79^{\circ},25$, der Siedepunkt bei 217 bis 218° . Das geschmolzene Naphthalin absorbirt viel Luft, welche es beim Erkalten kurz vor dem Erstarren unter Aufbrausen wieder abgiebt. Schwefel, Phosphor, Schwefelarsen, -Zinn und -Antimon werden von siedendem Naphthalin mit Leichtigkeit gelöst und beim Erkalten größtentheils krystallinisch wieder abgeschieden. Indig löst sich ebenfalls und bleibt dann beim Behandeln der erkalteten Masse mit Alkohol als feine kupferrothe Nadeln ungelöst. Jod, Quecksilberjodid und -chlorid, arsenige Säure, so wie Bernstein-, Benzoë- und Oxalsäure, lösen sich in siedendem Naphthalin ziemlich leicht. — Bringt man das Naphthalin mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure in Berührung, vermischt mit viel Wasser und verdampft dann den hierbei entstehenden Niederschlag, nach dem Waschen mit verdünntem Weingeist, mit etwas Kalilauge und Schwefelkalium zur Trockne, so löst sich jetzt der Rückstand in Weingeist mit rothvioletter Farbe.

Ueber das schon S. 349 erwähnte Verhalten des Naphthalins zu Jodwasserstoff haben Berthelot's Versuche (1) Folgendes ergeben. — 1) Wird Naphthalin mit 20 Th. gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure in einer geschlossenen Röhre kurze Zeit auf 280° erhitzt, so verschwindet es unter Bildung einer kohligen Materie und einer im Wesentlichen aus Naphthalinwasserstoff bestehenden Flüssigkeit. Der *Naphthalinwasserstoff*, $C_{10}H_{10}$, ist schwerflüssig, von starkem unangenehmem Geruch und siedet zwischen 200 und

(1) In der S. 342 angeführten Abhandlung. Ausführlich Bull. soc. chim. [2] IX, 284.

Naphtalin
und
Derivate.

210°. In einer geschlossenen Röhre zum Rothglühen erhitzt zerfällt er zu Naphtalin und Wasserstoff. Mit kalter Salpetersäure bildet er ohne Gasentwicklung eine Lösung, aus welcher Wasser eine Flüssigkeit von Naphtalin- und Nitrobenzolgeruch fällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird er in der Wärme, von rauchender schon in der Kälte unter Bildung einer in Wasser löslichen Sulfosäure gelöst, von Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff angegriffen. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung giebt er keine Fällung. Der Naphtalinwasserstoff ist von kleinen Mengen eines bei 190° siedenden Kohlenwasserstoffs (wahrscheinlich eines zweiten Hydrürs von der Formel $C_{10}H_{12}$) begleitet. — Bei etwas längerer Dauer des Erhitzens mit 20 Th. Säure werden auf 1 Mol. Naphtalin 3 Mol. Jod abgeschieden und es entsteht *Diäthylbenzol*, $C_{10}H_{14}$ (Siedep. zwischen 175 und 180°), und *Aethylbenzol*, C_8H_{10} (Siedep. 135°), in vorwiegender, Benzol nur in geringer Menge. — 3) Erhitzt man das Naphtalin mit 80 Th. gesättigter Jodwasserstoffsäure, so werden auf 1 Mol. Naphtalin 19 bis 20 Aeq. Jod abgeschieden. Hauptproduct der Reaction ist eine bei 155° siedende Flüssigkeit von Citrongeruch und den Eigenschaften des Decylwasserstoffs, $C_{10}H_{22}$; in geringerer Menge treten neben freiem Wasserstoff Octylwasserstoff, Hexylwasserstoff und Aethylwasserstoff auf. Dieselben Producte mit vorwiegendem Octylwasserstoff ergab auch das Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$. — Bei Anwendung von 25 Th. Säure auf 1 Th. Naphtalin entsprach die Reaction der unter 2) und 3) angeführten. Ueberdies schied sich kohlige Materie ab und die flüssigen Producte enthielten ein leichtflüchtiges Hydrür, wahrscheinlich Amylwasserstoff, dessen Bildung mit der Abscheidung von Kohle in ähnlichem Zusammenhang zu stehen scheint, wie die des Propylwasserstoffs bei der Reduction des Benzols (S. 346). — Auf Grund dieser Thatsachen und in Uebereinstimmung mit der S. 590 entwickelten Betrachtungsweise drückt Berthelot die Constitution und Sättigungscapacität des Naphtalins

(welches Er Sich durch die successive Einwirkung von 2 Mol. Acetylen auf 1 Mol. Benzol entstanden denkt) durch die Formel $C_2H_2(C_2H_2\{C_6H_4[-]\})(-)$ aus. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme sieht Er in der Thatsache, daß der aus dem Naphtalin entstehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (S. 710) bei der Oxydation durch Chromsäure Terephtalsäure (wie die Benzolverbindungen) und nicht Phtalsäure (wie die Naphtalinverbindungen) liefert, und daß daher dieser Körper, der als ein drittes Naphtalinhydrür, $C_{10}H_8 + 3H_2$, betrachtet werden könnte, nicht der Naphtalinreihe, sondern (als Diäthylbenzol) der Benzolreihe angehört. Die successive Bildung aller im Vorhergehenden und bereits S. 349 namhaft gemachten Producte verdeutlicht die folgende Zusammenstellung :

Naphtalin	$C_{10}H_8 = C_2H_2(C_2H_2\{C_6H_4\})$
Erstes Naphtalinhydrür	$C_{10}H_{10} = C_2H_2(C_2H_2\{C_6H_5\})$
Zweites Naphtalinhydrür ?	$C_{10}H_{12} = C_2H_2(C_2H_2\{C_6H_6\})$
Diäthylbenzol	$C_{10}H_{14} = C_2H_4(C_2H_4\{C_6H_5\})$
Diäthylhexylwasserstoff	$C_{10}H_{18} = C_2H_4(C_2H_4\{C_6H_{11}\})$
Aethylbenzol und Aethylwasserstoff	$C_2H_6 + C_2H_4(C_6H_5)$
Aethylhexylwasserstoff und Aethylwasserstoff	$C_2H_6 + C_2H_4(C_6H_{11})$
Benzol und Aethylwasserstoff	$C_2H_6 + C_2H_6 + C_6H_6$
Hexylwasserstoff und Aethylwasserstoff	$C_2H_6 + C_2H_6 + C_6H_{14}$

F. Lossen (1) untersuchte das Verhalten des Naphtalins gegen verschiedene Oxydationsmittel. Wird Naphtalin mit einer Lösung von übermangans. Kali in der Siedehitze behandelt, so scheidet sich Manganhyperoxyd aus und die alkalische Flüssigkeit (auf welcher reines nicht angegriffenes Naphtalin schwimmt) enthält als Oxydationsproducte nur Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, und Kohlensäure. Bei der Einwirkung eines Gemisches von zweifach-chroms. Kali (oder Bleihyperoxyd) und Schwefelsäure bildet sich eben-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 71; Zeitschr. Chem. 1867, 419; Chem. Centr. 1868, 869; Bull. soc. chim. [2] VIII, 842; Phil. Mag. [2] XXXIV, 518.

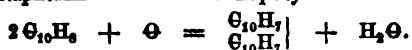
Naphtalin
und
Derivate.

falls Phtalsäure (1), neben einem unten näher beschriebenen, in Alkalien löslichen Gemenge A eines braunen und eines rothen Körpers. — Ein Gemisch von gepulvertem Braunstein und (mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnter) Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen energisch auf Naphtalin ein. Es entweicht unter starkem Schäumen viel Kohlensäure und das geschmolzene Naphtalin färbt sich intensiv gelbroth und wird zähflüssig. Aus der sauren abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt nun, neben Manganvitriol, ebenfalls Phtalsäure; die zähflüssige ungelöste Masse enthält dagegen neben einem rothen Harz einen als *Dinaphtyl* bezeichneten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{14} = 2C_{10}H_7$. Man erschöpft die (auch unverändertes Manganhypoxyd enthaltende) braunrothe Masse wiederholt mit heissem Alkohol und überläßt die vereinigten rothgelben Auszüge der Abkühlung, wo zuerst das rothe Harz, dann das Dinaphtyl in gelben Warzen sich abscheidet (2). Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle bildet dasselbe schwach gelbliche perlmutterglänzende Blättchen, die nur durch Sublimation farblos werden. Aus Aether, worin es viel leichter als in Alkohol löslich ist, krystallisirt das Dinaphtyl in moosförmigen Anhäufungen, aus Aetheralkohol dagegen in vollständig ausgebildeten Octaëdern. Es löst sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Benzol in ähnlicher Form wie aus Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 154° , der Siedepunkt höher als der des Quecksilbers. Die Bildung entspricht der Gleichung :

(1) Laurent's *Acide naphthésique* (L. Gmelin's Handb. d. Chem. VII, 8, 26) ist, wie Lossen zeigt, nichts Anderes als Phtalsäure. — Die Phtalsäure schmilzt nach Lossen's Bestimmung bei 184° , das Phtalsäureanhydrid bei 128° ; der Siedepunkt des letzteren liegt bei 276° . — (2) In verhältnißmäßig geringer Menge läßt sich nach Lossen das Dinaphtyl auch durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$, in Benzol, oder auf eine Lösung von Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, in Aether erhalten.

Naphthalin

Dinaphtyl

Naphthalin
und
Derivate.

Dibromdinaphtyl, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2$, bildet sich am leichtesten, wenn man den Dampf einer abgewogenen Menge von Brom durch auf Glasplatten vertheiltes Dinaphtyl unter einer Glocke absorbiren läßt, die zur Aufnahme des Bromwasserstoffs etwas Wasser enthält. Nach der Absorption des Broms wird das Product mit siedendem Alkohol behandelt und das rückständige weiße Pulver in heißem Benzol gelöst. Es krystallisirt dann in dünnen monoklinometrischen Prismen, die unzersetzt flüchtig sind, bei 215° schmelzen, sich kaum in Alkohol, etwas mehr in Aether, leicht in siedendem Benzol und in Schwefelkohlenstoff lösen. Durch alkoholische Lösungen von Kali, Cyankalium, Ammoniak, essigs. Kali oder essigs. Silber wird es auch beim Erhitzen auf 180° nicht verändert. In rauchender Salpetersäure löst es sich unter Bildung einer durch Wasser ausfällbaren Nitroverbindung. *Hexabromdinaphtyl*, $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_6$, bildet sich beim Uebergießen von Dinaphtyl mit überschüssigem Brom und wird durch Verdampfen der (vorher mit Natronlauge geschüttelten) Lösung in Schwefelkohlenstoff als feste gelbe harzartige Masse erhalten. Es löst sich leicht in Aether und wird aus dieser Lösung durch Alkohol zum großen Theil als gelbes Pulver gefällt. Schüttelt man die Lösung in wasserhaltigem Aetheralkohol mit Natriumamalgam, so entsteht, unter Ersatz des Broms durch Wasserstoff, reines Dinaphtyl. *Hexachlordinaphtyl*, $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Cl}_6$, erhält man durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Dinaphtyls in Schwefelkohlenstoff, so lange das Chlor noch absorbirt wird. Die durch Schütteln mit Natronlauge und Wasser gereinigte Lösung hinterläßt dann ebenfalls eine gelbe, harzige, leicht schmelzbare, beim Erhitzen sich zersetzende Masse, welche wie die entsprechende Bromverbindung durch Natriumamalgam in Dinaphtyl sich verwandeln läßt. *Tetranitrodinaphtyl*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_4$, bildet sich beim Eintragen von Dinaphtyl in rauchende Salpetersäure. Beim Vermischen der orange-

Naphtalin
und
Derivate.

gelben Lösung mit Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus, welche aus der heißen alkoholischen Lösung als ein orange- bis gelborangefarbenes, aus harzartigen Kügelchen bestehendes Pulver sich absetzen. Es schmilzt beim Erhitzen, verpufft dann und liefert bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung eine kleine Menge einer leicht veränderlichen Base, deren Salze mit chroms. Kali sich vorübergehend blau oder violett färben. — Aus dem oben erwähnten, bei der Behandlung von Naphtalin mit chroms. Kali und Schwefelsäure neben Dinaphtyl entstehenden harzartigen Gemenge A läßt sich der braune Körper in folgender Weise abscheiden. Man behandelt das rothe Harz mit siedender Kalilösung, übersättigt das tiefbraune Filtrat mit einer Säure, löst den ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Alkali, fällt mit essigs. Blei und zersetzt die braune, in Wasser vertheilte Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff. Das ausgewaschene Schwefelblei wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol von der Lösung abdestillirt und der Rückstand in Aether aufgenommen. Der Aether hinterläßt jetzt eine hellbraune harzartige Säure, die sich in Alkalien mit tiefbrauner Farbe löst, unter Bildung von unkrystallisirbaren, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Salzen. Die Lösung dieser Salze giebt, wie auch die alkoholische Lösung der Säure, mit Metall- und Erdmetallsalzen braune flockige Niederschläge. Die Analyse der oberhalb 110° schmelzenden Säure entspricht der Formel $C_{20}H_{14}O_4$; das Silbersalz ist $C_{20}H_{12}Ag_2O_4$; ein aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Bleizucker gefälltes Bleisalz war $C_{20}H_{11}Pb_2O_4$, ein anderes unter Zusatz von Essigsäure dargestelltes $C_{20}H_{11}Pb_2O_4$. Beim Schütteln mit Natriumamalgam entfärbt sich die alkoholische Lösung der Säure, wird aber an der Luft sehr rasch wieder braun; Säuren scheiden aus der entfärbten Lösung farblose Flocken ab. — Schüttelt man die ätherische Lösung der oben erwähnten, neben dem Dinaphtyl entstehenden rothen Harzmasse zuerst mit wässrigem Am-

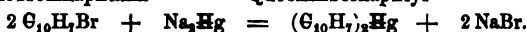
moniak und dann mit Luft, so scheidet sich ein stickstoffhaltiger, amorpher, rein grüner Körper aus, der sich nicht in Aether oder Alkohol aber leicht in Schwefelkohlenstoff löst. In einer Mischung von Natronlauge, Traubenzucker und Alkohol löst sich der grüne Körper ohne Ammoniakentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird, indem sich der ursprüngliche Körper wieder abscheidet.

E. J. Maumené (1) giebt an, durch Erhitzen von Naphtalin (Decilen) mit einem Ueberschuß von Silberoxyd (auf 250°) oder von Kupferoxyd (auf 400°) mehrere neue, schön krystallisirende Kohlenwasserstoffe erhalten zu haben, darunter das *Nonolen*, C_9H_8 , das *Octojien*, C_8H_6 und das *Hexahen*, C_6H_4 (2).

Quecksilbernaphthyl, $(C_{10}H_7)_2Hg$, bildet sich nach R. Quecksilber-naphthyl. Otto und G. Möries (3) sehr leicht und in reichlicher Menge durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobromnaphtalin :

Monobromnaphtalin

Quecksilbernaphthyl



Man erhitzt das nach dem Verfahren von Glaser (4) dargestellte und in dem mehrfachen Vol. zwischen 120 bis 140° siedenden Steinkohlentheeröls gelöste Bromnaphtalin etwa 19 Stunden lang in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr mit teigartigem Natriumamalgam zum Sieden und filtrirt heiß (5), wo das Quecksilbernaphthyl fast vollständig

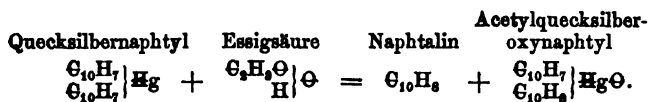
(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 72; Zeitschr. Chem. 1867, 224. —

(2) Wir geben diese Namen als Beispiele einer von Maumené (Bull. soc. chim. [2] VII, 73) vorgeschlagenen neuen Bezeichnungsweise der Kohlenwasserstoffe, bezüglich deren weiterer Ausföhrung wir auf die Abhandlung verweisen. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 164; vorl. Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 377; 1868, 162; Bull. soc. chim. [2] VIII, 266; Phil. Mag. [2] XXXIV, 513. — (4) Jahresber. f. 1865, 562. — (5) Auf dem Filter bleibt hierbei neben Quecksilber und Bromnatrium wenig eines braunen harzartigen, in Schwefelkohlenstoff löslichen und daraus durch Aether oder Alkohol fällbaren Körpers, der mit dem Dinaphthyl (S. 712) identisch zu sein scheint.

Quecksilber-
naphtyl.

herauskrystallisirt. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff kleine weisse, unter dem Mikroskop als rhombische Säulen mit vierflächiger Zuspitzung erscheinende, geruchlose, luft- und lichtbeständige Krystalle, die sich nicht in Wasser, nur wenig in siedendem Alkohol, kaltem Benzol oder Aether, leichter in heissem Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol lösen. Es schmilzt bei 243° und liefert bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von wenig Kohle und Quecksilber ein ölarig krystallinisch erstarrendes Destillat. Beim Glühen mit Natronkalk entsteht Naphtalin neben einem anderen, in kanariengelben Blättchen krystallisirenden und bei 133° schmelzenden Kohlenwasserstoff; mit concentrirter Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure erwärmt zerfällt es in Naphtalin und Quecksilberjodid, -bromid oder -chlorid; mit Jod verbindet es sich direct zu *Dijodquecksilbernaphtyl*, $(C_{10}H_7)_2HgJ_2$, welches sich dann bei weiterem Zusatz von Jod in Jodquecksilber und Jodnaphtalin, $C_{10}H_7J$, zerlegt. Das Dijodquecksilbernaphtyl erhält man durch Vermischen der Lösungen von Quecksilbernaphtyl und 1 Mol. Jod in Schwefelkohlenstoff, Abdestilliren des letzteren und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol. Es bildet atlasglänzende weiche Nadeln oder dendritische Gebilde, die sich am Licht nicht verändern, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen, bei 185° schmelzen und beim Glühen mit Kalk in Naphtalin, Jod und Quecksilberoxyd zerfallen. — Das oben erwähnte Jodnaphtalin, $C_{10}H_7J$, erhält man, wenn die Lösung des Dijodquecksilbernaphtyls in Schwefelkohlenstoff so lange mit Jod versetzt wird, bis die violette Färbung desselben nicht mehr verschwindet. Die vom ausgeschiedenen Jodquecksilber abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdestilliren das durch Behandlung mit Jodkaliumlösung und durch Destillation zu reinigende Jodnaphtalin. Es ist ein farbloses, dickliches, in der Kälte nicht erstarrendes Oel, schwerer

als Wasser, oberhalb 300° unzersetzt destillirbar, nicht in Wasser aber in jedem Verhältniß in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Mit Natriumamalgam zerfällt es in Jodnatrium und Naphtalin; mit weingeistigem Kali bei 160° in Jodkalium, Naphtalin und harzartige Producte. — Brom wirkt auf das Quecksilbernaphtyl analog wie Jod ein; es entsteht zunächst eine krystallisirbare Dibromverbindung, welche durch mehr Brom in Bromnaphtalin und Bromquecksilber zerlegt wird. — In Eisessig löst sich das Quecksilbernaphtyl beim Erwärmen mit Leichtigkeit unter Bildung von Naphtalin und einer mit der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\}\text{Hg}\Theta$ als *Acetylquecksilberoxynaphtyl* bezeichneten Verbindung :



Man löst das Quecksilbernaphtyl in heissem überschüssigem Eisessig, vermischt mit viel Wasser und krystallisirt den sich hierbei bildenden weissen Niederschlag aus heissem Alkohol um, wo sich Naphtalin abscheidet, während das durch Verdampfen, längeres Erhitzen und Umkrystallisiren zu gewinnende Acetylquecksilberoxynaphtyl gelöst bleibt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, weniger in Aether, krystallisirt in kleinen, unter dem Mikroskop als platte rhombische Säulen oder als Tafeln erscheinenden Nadeln, schmilzt bei 154° und giebt bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von wenig Kohle ein ölarartiges, bald erstarrendes Destillat. Gegen Salzsäure, Jodwasserstoff u. s. w. verhält es sich wie das Quecksilbernaphtyl. Durch Erhitzen mit Wasser auf 140°, durch Jodäthyl (bei 160°), durch Natriumamalgam, Zink, Kupfer, Zinn (bei gewöhnlicher Temperatur) wird das Quecksilbernaphtyl nicht zersetzt, auch verbindet es sich nicht mit Quecksilberchlorid.

Naphtalin-
schweflige
Säure und
Sulfobrom-
naphtalin-
säure.

Das aus naphtalinschwefels. Natron und Fünffach-Chlorphosphor dargestellte (1) Sulfonaphtalinchlorür, $C_{10}H_7SO_2Cl$, zerfällt nach Otto und Möries mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unter Bildung von Naphtalin und schwefliger Säure, während in saurer Flüssigkeit (mit Zink und Schwefelsäure) Naphtylsulfhydrat entsteht. Läßt man das Natriumamalgam auf in reinem Aether gelöstes Sulfonaphtalinchlorür einwirken, so entsteht *naphtalinschweflige Säure*, $C_{10}H_8SO_2$, als dickliches, nur wenig in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch Oxydation an der Luft in Naphtalinschwefelsäure und durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure in Naphtylsulfhydrat übergeht. — *Sulfobromnaphtalinsäure* bildet sich leicht beim Auflösen von Monobromnaphtalin in rauchender Schwefelsäure, und ist, aus dem Bleisalz abgeschieden, eine asbestartige, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystallmasse. Das Kali- und Natronsalz, das Kalksalz, $2C_{10}H_6BrCaSO_3 + 3H_2O$, und das Barytsalz, $C_{10}H_6BrBaSO_3 + 2H_2O$, krystallisiren in kleinen, in Wasser und Alkohol löslichen Blättchen; das Bleisalz, $2C_{10}H_6BrPbSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche undeutliche Krystalle; das Silbersalz ist ein weißer, in der Siedehitze sich schwärzender Niederschlag. — Behandelt man das flüssig gewordene Gemisch von sulfobromnaphtalins. Natron und Fünffach-Chlorphosphor mit Wasser, so bleibt *Sulfobromnaphtalinchlorür*, $C_{10}H_6BrSO_2Cl$, als gelbliche, terpentinartige, nicht unzer setzt destillirbare Masse, welche sich nicht in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol löst, an feuchter Luft sich allmählig unter Freiwerden von Salzsäure, mit alkoholischer Kalilauge in sulfobromnaphtalins. Salz und Chlorkalium und mit Natriumamalgam in Naphtalin und schweflige Säure zersetzt. Mit Ammoniak bildet es *Sulfobromnaphtalinsäure-*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 417.

amid, $C_{10}H_8BrNSO_2$, welches aus Wasser in Blättchen, aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 195° schmilzt. — Natriumamalgam wirkt auf in Benzol gelöstes Sulfobromnaphtalinchlorür heftig ein, unter Bildung von bromnaphtalinschwefliger Säure, welche aus der wässerigen Lösung des gebildeten Natronsalzes als zähes terpeninähnliches, leicht in reinem Wasser lösliches Oel abgeschieden wird.

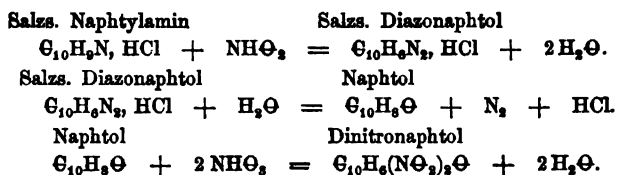
L. Dusart (1) hat die Ueberführung des Naphtalins in ein zweiatomiges Phenol bewerkstelligt. Erwärmt man 10 Th. Naphtalin mit 25 Th. Schwefelsäure, so bildet sich zuerst Sulfonaphtalinsäure und dann, bei weiterem Erhitzen, bis die Lösung beim Neutralisiren mit kohlenst. Natron keinen krystallinischen Niederschlag mehr giebt, Disulfonaphtalinsäure. Neutralisirt man nun das Ganze nach dem Verdünnen mit kohlenst. Kali, und behandelt, nach der Abscheidung des meisten schwefels. Kali's durch Krystallisation, die Mutterlauge mit Alkohol, so erhält man beim Verdampfen der alkoholischen Lösung und wiederholtes Umkrystallisiren reines disulfonaphtalins. Kali. Durch Schmelzen mit Kalihydrat zerfallen die disulfonaphtalins. Salze, analog wie die sulfonaphtalins. Salze, unter Bildung von schwefl. und schwefels. Salz und eines mit dem Kali verbunden bleibenden zweiatomigen Phenols von der Formel $C_{10}H_8O_2$. Aus der Kaliverbindung durch Säuren abgeschieden und von einer theerartigen Substanz durch einmaliges Kochen mit Wasser befreit, schießt dieser Körper in kleinen rhomboëdrischen, nach Kreosot riechenden Krystallen an. Es ist löslicher in Wasser als das Naphtol und löst sich auch leicht in Aetzkali, indem bei Luftzutritt augenblicklich eine schwarze Färbung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden Säuren eine schwarze, bei concentrirter Lösung gallertartige Säure ab.

Zweiatom.
Phenol des
Naphtalins.

(1) Compt. rend. LXIV, 859; Bull. soc. chim. [2] VIII, 200; Instit. 1867, 837; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 124; Zeitschr. Chem. 1867, 301; J. pr. Chem. CIV, 223; Chem. Centr. 1868, 57.

Dinitro-
naphtol.

C. A. Martius (1) hat Näheres über die Darstellung und die Eigenschaften des schon im Jahresber. f. 1865, 568 erwähnten *Dinitronaphtols*, $C_{10}H_6(N\Theta_2)_2\Theta$, mitgetheilt. Man erhält diesen Körper durch Umwandlung von salzs. Naphtylamin in Diazonaphtol und Kochen des letzteren mit Salpetersäure; die Bildung entspricht den Gleichungen :



Man setzt zu einer sauren verdünnten Lösung von salzs. Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von salp. Kali, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag (von Diazoamidonaphtol) erzeugt. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol vollständig eingetreten ist, fügt man die nöthige Menge Salpetersäure zu und erhitzt allmähig zum Sieden. Schon bei etwa 50° beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwicklung und es scheidet sich dann Dinitronaphtol als gelbe schaumartige Krystallmasse ab, die durch Auflösen in Ammoniak und Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes gereinigt wird. Das Dinitronaphtol ist fast unlöslich in siedendem Wasser und schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig und krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln. Von kalter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung gelöst; bei fortgesetztem Kochen damit entsteht Oxalsäure und Phtalsäure. Es zersetzt kohlens. Salze unter Entwicklung von Kohlensäure; die Salze sind orange- bis mennigroth gefärbt, in Wasser und theilweise auch in Alkohol

(1) Berl. acad. Ber. 1867, 519; Zeitschr. Chem. 1868, 80; Chem. Centr. 1867, 1010; J. pr. Chem. CII, 442; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 165; Instit. 1868, 96; Bull. soc. chim. [2] X, 51.

löslich. Das Ammoniaksalz erhält man durch Vermischen der heißen ammoniakalischen Lösung der Säure mit concentrirter Salmiaklösung als orangefarbenen Niederschlag, der aus siedendem Wasser in dünnen nadelförmigen Krystallen anschießt. Das Kalksalz, $C_{10}H_5(N\Theta_2)_2Ca\Theta + 3H_2\Theta$, krystallisirt beim Vermischen der heißen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium in langen orangegelben, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln, welche bei 120° unter Verlust des Wassers zinnoberroth werden. Aehnlich verhält sich das Barytsalz und das Strontiansalz. Das Silbersalz, $C_{10}H_5(N\Theta_2)Ag\Theta$, ist ein zinnoberrother flockiger Niederschlag, aus dessen Lösung in heißem Ammoniak sich Krystalle der Argentammoniumverbindung abscheiden. Der Aethyläther, $C_{10}H_5(N\Theta_2)_2(C_2H_5)\Theta$, bildet sich beim Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100° und krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, bei 88° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Nadeln. — Das Dinitronaphtol ist einer der schönsten und zugleich ächtesten gelben Farbstoffe; es färbt Wolle und Seide ohne Hülfe einer Beize in allen Schattirungen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb; mit 1 Kilogrm. des trockenen Natron- oder Kalksalzes (in welcher Form der Farbstoff gegenwärtig in den Handel gebracht wird) lassen sich gegen 200 Kilogrm. Wolle noch in schönem Gelb anfärben. Das Dinitronaphtol ist isomer mit dem gelben Naphtalinfarbstoff, dessen Darstellung von W. E. Newton (1) in England patentirt wurde. Dieser letztere, von Martius als Dinitronaphtylsäure bezeichnete Farbstoff ist weit löslicher in Alkohol als das Dinitronaphtol und verwandelt sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine braune harzartige Masse, während aus dem Dinitronaphtol bei gleicher Behandlung die basische Amidoverbindung $C_{10}H_6(NH_2)_2\Theta$ entsteht (2).

(1) Jahresber. f. 1863, 786. — (2) Jahresber. f. 1865, 568.

Phtalsäure-
chlorid.

Zur Darstellung des Phtalsäurechlorids (1) wird nach G. Wischin (2) ein Gemenge von 1 Aeq. bei 100° getrockneter Phtalsäure und 2 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor nach Beendigung der ersten Reaction noch 5 bis 6 Stunden lang (zur möglichst vollständigen Zersetzung von gebildetem Phtalsäureanhydrid) in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr im Sieden erhalten und das beim Erkalten herauskrystallisirende Anhydrid von Neuem mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt. Die Flüssigkeit liefert dann bei der Destillation eine reichliche Menge von Phtalsäurechlorid, $C_6H_4O_2Cl_2$, als stark lichtbrechendes, bei 0° erstarrendes und bei 268° unzersetzt siedendes Liquidum. Durch Wasser und selbst durch wässeriges kohlens. Natron wird es nur langsam zerlegt.

Phtalschwefelsäure.

Die der Bernsteinschwefelsäure, $C_4H_6SO_7$, analog zusammengesetzte *Phtalschwefelsäure*, $C_8H_4SO_7$, bildet sich, nach O. Loew (3), bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Phtalsäure mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid auf 100 bis 105° und Stehenlassen des Products an feuchter Luft. Sättigt man nun die wässerige Lösung in der Kälte mit kohlens. Blei, so löst sich phtalschwefels. Blei und aus diesem erhält man durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Neutralisiren des Filtrats mit kohlens. Baryt und Vermischen der concentrirten Lösung mit Alkohol ein amorphes Barytsalz von der Formel $C_8H_4Ba_2SO_7$. Die wässerigen Lösungen der Phtalschwefelsäure und ihrer Salze zerfallen beim Sieden oder selbst gelindem Verdampfen unter Freiwerden von Schwefelsäure. Keines der Salze ist krystallisirbar; die Säure selbst erstarrt aber im leeren Raum über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 259; Ann. ch. phys. [4] XIII, 478; Bull. soc. chim. [2] IX, 476. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 393. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 257; Zeitschr. Chem. 1867, 735; Chem. Centr. 1868, 544; Bull. soc. chim. [2] IX, 499.

Reten, $C_{18}H_{18}$, steht zu dem Cumol in derselben Beziehung, wie Anthracen zu Toluol und Acetylen zu Methylwasserstoff:

Reten.



Gleichwohl bildet es sich nach Versuchen von Berthelot (1) nicht bei der Zersetzung des Cumols durch höhere Temperatur. Auch scheint es, wie derselbe Forscher jetzt berichtet (2), in dem Product der Einwirkung der Wärme auf Acetylen (3) nicht enthalten zu sein.

J. Franck (4) so wie J. de Vrij (5) haben über das optische Drehungsvermögen verschiedener ätherischer Oele Mittheilungen gemacht.

Flüchtige
Oele;
Campher;
Harze.
Optisches
Verhalten
verschiedener
äth. Oele.

Fügt man, nach C. G. Wheeler (6), Terpentinöl zu einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure, so setzt sich eine gelbe klebrige Flüssigkeit ab (wahrscheinlich ein Gemenge von zwei- und dreifach-gechlortem Terpentinöl), während die wässrige Lösung beim Schütteln mit Aether an diesen einen neutralen, syrupartigen Körper abgiebt, der die Zusammensetzung des Dichlorhydrins des Terpentinöls, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, hat. Derselbe löst sich etwas in Wasser,

Terpentinöl.

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 231. Die in dieser Mittheilung noch ausführlich besprochene Wirkung der Wärme auf Reten wurde schon im Jahresber. f. 1866, 547 angeführt. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 309. — (3) Jahresber. f. 1866, 516. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 129; XXIX, 28; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 233; Zeitschr. anal. Chem. VI, 486, 488. — (5) Report of the 35. meeting of the Brit. Assoc., Not. and abstr. 40; J. pr. Chem. CI, 505; Chem. Centr. 1868, 303. — (6) Compt. rend. LXV, 1046; Bull. soc. chim. [2] X, 288; Sill. Am. J. [2] XLV, 48; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 178; Zeitschr. Chem. 1868, 170; J. pr. Chem. CV, 46; Chem. Centr. 1868, 247; vorl. Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 131.

leicht in Alkohol und Aether, destillirt nicht ohne Zersetzung, wird durch Salpetersäure verharzt und geht durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung in eine Säure über, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ zu haben scheint.

Terpin.

S. W. Johnson (1) erkannte eine krystallinische Substanz, welche in Californien in den Höhlungen eines halbverwesten Fichtenstumpfs (*Pinus ponderosa*) aufgefunden wurde, als Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, H_2O . Die ziemlich großen, farblos durchsichtigen Krystalle ergaben bei einer von J. M. Blake (2) vorgenommenen Vergleichung mit künstlichem Terpin Uebereinstimmung in den Winkeln, der Spaltbarkeit und der Lage der optischen Axen, nur zeigten die natürlichen stets hemiëdrische Flächen, die den künstlichen abgingen, und auch entgegengesetztes pyroelectrisches Verhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol verschwanden jedoch auch diese Unterschiede.

Campher.

Perret (3) hat den Proceß des Raffinirens des rohen Camphers durch Sublimation beschrieben.

G. Malin (4) fand beim weiteren Verfolg der Angaben von Baubigny (5) über die Einwirkung von Natrium auf Campher, daß sich beim Eintragen von Kaliumstücken in eine siedende Lösung von Campher in der dreifachen Menge Steinöl unter Bräunung eine weißse breiartige, in Wasser lösliche Masse bildet, welche aus campholsaurem Kali, $C_{10}H_{17}KO_2$ besteht. Das Salz krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im leeren Raum in blätterigen Krystallen mit 2 Mol. Wasser. Die durch Salzsäure abge-

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 200; Zeitschr. Chem. 1867, 352; J. pr. Chem. CI, 504; Chem. Centr. 1867, 863; N. Rep. Pharm. XVI, 765; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 591; Bull. soc. chim. [2] IX, 75. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIII, 202; J. pr. Chem. CI, 504. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 313; Chem. Centr. 1868, 270. — (4) Wiener Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 398; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 201; Zeitschr. Chem. 1866, 509; Chem. Centr. 1868, 249; Bull. soc. chim. [2] X, 149; vorläufige Anz. Wien. acad. Anzeiger 1867, 175. — (5) Jahresber. f. 1866, 623.

schiedene Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, bildet weisse, klumpige Campher.
Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Destillation zu reinigen sind. Malin bestätigt die Angabe Baubigny's, daß hierbei auch Borneol, $C_{10}H_{18}O$, gebildet wird. Der Nachweis von Cymol, welches neben Camphol entsprechend der Gleichung $2 C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{18}O_2 + C_{10}H_{14}$ aus dem Campher entstehen müßte, gelang nicht.

Trägt man, nach C. G. Wheeler (1), Campher nach und nach in eine ziemlich concentrirte Lösung von unterchloriger Säure ein, so bildet sich *Monochlorcampher*, $C_{10}H_{15}ClO$, der als flüssige, nach einiger Zeit erstarrende Masse zu Boden fällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist derselbe weisse, undeutlich krystallisirt, von dem Geruch und dem Geschmack des Camphers, kaum löslich in Wasser. Er schmilzt bei 95° , zersetzt sich gegen 200° unter Entwicklung von Salzsäure, wird von Salpetersäure selbst in der Siedehitze schwer angegriffen und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert in concentrirter Schwefelsäure. Aus der alkoholischen Lösung wird durch salpeters. Silber in der Siedehitze Chlorsilber gefällt; mit Ammoniak entsteht bei 121° Salmiak und eine in Wasser lösliche Verbindung und mit alkoholischer Kalilösung bei mehrstündigem Erhitzen mehrere chlorfreie Körper, darunter *Oxycampher*, $C_{10}H_{16}O_2$, der aus Alkohol in weissen, bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisirt, mit Wasserdämpfen destillirt und ohne Zersetzung sublimirt werden kann und im Geruch wie im Geschmack dem Campher gleicht.

A. Fumouze (2) empfiehlt zur Darstellung (und Bestimmung) des Cantharidins die nur in einer Mühle zerriebenen Canthariden wiederholt mit Chloroform auszu- Cantharidin.

(1) In der S. 723 angef. Abhandlung. — (2) J. pharm. [5] VI, 161; Zeitschr. Chem. 1868, 122.

Cantharidin. ziehen, die vereinigten Auszüge zu destilliren und den dunkelgrünen Rückstand mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, wo das Cantharidin ungelöst bleibt. Es wird nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff aus Chloroform umkrystallisirt.

Nach Werner (1) erhält man eine um $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ reichlichere Ausbeute an Cantharidin, wenn man die mit etwa $\frac{1}{10}$ fein gepulvertem Schwerspath und $\frac{1}{250}$ verdünnter Schwefelsäure zerriebenen und dann rasch über Chlorcalcium getrockneten Insecten unter Zusatz von $\frac{1}{32}$ gebranntem Alaun mit Aether auszieht.

G. Dragendorff und E. Masing (2) beschrieben eine größere Anzahl von meist krystallisirbaren, der Formel $C_8H_7MO_3$ entsprechenden Metallverbindungen des Cantharidins. Die Verbindungen mit Alkalimetallen scheiden sich beim Erwärmen des Cantharidins mit einer Lösung des Alkalihydrats krystallinisch ab, die mit den Metallen der alkalischen Erden und den schweren Metallen lassen sich durch Doppelzersetzung der Kaliumverbindung als schwer lösliche, meist krystallinische Niederschläge erhalten. Die meisten der mitgetheilten Analysen und der daraus berechneten Formeln sind unsicher, da sich den schwer löslichen Verbindungen freies Cantharidin beigemengt. — Die Canthariden enthalten nach Versuchen von Dragendorff (3) eine kleine Menge eines flüchtigen, bei der Destillation mit Wasser übergehenden Körpers von ähnlicher Wirkung wie die des Cantharidins. Derselbe folgert ferner aus zahlreichen Versuchen über die Wirkung des Cantharidins und

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 710. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 143, 680; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 233; CXXXIII, 213; N. Rep. Pharm. XVI, 527; XVII, 417; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 530; Zeitschr. Chem. 1867, 464; 1868, 308; Bull. soc. chim. [2] VIII, 444. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 1; N. Repert. Pharm. XVI, 330, 385; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 348; Zeitschr. Chem. 1867, 187; bezüglich der Nachweisung des Cantharidins auch Zeitschr. anal. Chem. VI, 333.

über dessen Nachweisung, daß dasselbe nicht für alle Thiere giftig sei und daß es auch auf verschiedene Thiere mit ungleicher Intensität wirke.

F. A. Flückiger (1) hat die Frage zu beantworten gesucht, ob zwischen dem Copaivabalsam und den daraus zu gewinnenden Säuren eine ähnliche Beziehung bestehe, wie zwischen dem Colophonium und der Abietinsäure. Diese letztere Säure erhält man am bequemsten durch Schütteln von grob gepulvertem Colophonium mit 2 Th. 70procentigem Weingeist, Erwärmen auf 50 bis 60° und Umkrystallisiren des sich bildenden Krystallpulvers aus 3 Th. siedendem Weingeist von der angegebenen Stärke. Auch beim Einleiten von salzs. Gas in die weingeistige Lösung des Colophoniums scheidet sich reine Abietinsäure ab, dagegen entsteht eine andere Säure wenn man das Colophonium mit einem Gemisch von 8 Th. verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,11) und 21 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,84) digerirt. Die Abietinsäure erweicht bei 120°, schmilzt bei 135° (in größeren Mengen nicht unter 150° und erstarrt dann amorph. — Aus Copaivabalsam lassen sich bei ähnlicher Behandlung keine krystallisirbaren Säuren darstellen. Die wie es scheint in dem Balsam fertig gebildete Copaivasäure erhält man am besten (indessen nur in der Menge von 1 pC.) durch anhaltendes Schütteln des Copaivabalsam mit wenig ($\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ Vol.) einer concentrirten Lösung von kohlen. Ammoniak und Zersetzung der unteren Schicht mit Essigsäure, wo sich mikroskopische, kugelige Krystalldrusen abscheiden. In gleicher Weise gewinnt man aus Maracaibobalsam die Metacopaivasäure, für welche Strauss (2) die Formel $C_{44}H_{34}O_8$ aufstellt. Der Maracaibobalsam ist rechtsdrehend, der Maranhambal-

Copaiva-
balsam.

(1) J. pr. Chem. CI, 235; Zeitschr. Chem. 1867, 555; N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 129; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 492; Zeitschr. anal. Chem. VI, 489; Bull. soc. chim. [2] IX, 69. — (2) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1865.

sam dagegen linksdrehend, eine Mischung beider in geeigneten Verhältnissen ist optisch unwirksam. — Der Copaivabalsam erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 15 Th. Weingeist zur Lösung, bei 40 bis 70° aber nur das gleiche Gewicht, indem sich beim Erkalten zwei klare Schichten bilden, von welchen die untere die Hauptmenge des Harzes, die obere das ätherische Oel enthält. War dem Balsam Ricinusöl als Verfälschung zugesetzt, so findet sich dieses in der oberen Schicht und läßt sich durch Acroleinbildung leicht erkennen. Einen Gehalt an Gurgunharz findet man durch Auflösen des Balsams in Benzol und Zufügen von Amylalkohol, wo sich dasselbe in weißen Flocken abscheidet.

Myrrhe. Nach Versuchen von E. G. Brückner (1) enthält das Gummiharz der Myrrhe in 100 Th. :

In Wasser lösliche Stoffe (Pflanzenschleim und Arabin)	67,75
In Aether unlösliches Harz	4,81
In Aether lösliches Harz	12,57
In Schwefelkohlenstoff lösliches Harz	14,06
In Weingeist und Wasser lösliche Stoffe	0,48
Unlösliches (Sand, Rinde u. s. w.)	0,88.

Bezüglich der von Brückner ermittelten procentischen Zusammensetzung der Myrrhenharze verweisen wir auf die Abhandlung.

Bernstein. Runge (2) hat über das Vorkommen und die Gewinnung des Bernsteins im Samlande so wie über dessen Verwerthung Mittheilung gemacht.

L. Barth (3) hat die im Jahresber. f. 1866, 631 erwähnten Versuche über künstliche Harzbildung weiter ausgedehnt. Erhitzt man Terpentin-, Wachholder- oder Lavendelöl 3 bis 4 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge, so läßt sich der verdampften und mit Schwefelsäure übersättigten Lösung mit Aether ein 10 bis 15 pC. des Oels

(1) N. Rep. Pharm. XVI, 76. — (2) Aus der Breslauer Zeitung Nr. 365 (8. Aug.) 1867 in J. pr. Chem. CII, 120. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 508; Bull. soc. chim. [2] IX, 70.

betragendes gelbes Harz entziehen, welches nach wenigen Tagen brüchig und colophoniumartig wird. Campher verändert sich in dieser Weise ebenfalls zum Theil, unter Bildung eines goldgelben, nach längerem Erhitzen auf 100° völlig geruchlosen, weichen und zähen Harzes. Das Terpentinöl- und Lavendelölharz hat die Formel $C_{30}H_{30}O_8$; das Wachholderöl- und Campherharz die Formel $C_{30}H_{30}O_2$. Durch schmelzendes Kalihydrat werden diese Harze nur schwierig oxydirt unter Bildung von niedrigeren Gliedern der Fettsäurereihe und von der Camphresinsäure verwandten Körpern.

Eine Lösung von Indig in Schwefelsäure oder von Indigcarmin in Wasser entfärbt sich, nach C. D. Braun (1), beim Erhitzen mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure. Fügt man nun nach dem Erkalten einige Tropfen einer Lösung von Kupfervitriol oder Kupferchlorid zu und erwärmt, so resultirt eine Flüssigkeit, die beim Schütteln mit Luft blau, nach einigen Secunden aber wieder farblos wird. Das Kupferchlorür führt hierbei das Indigblau unter Zerlegung der Salzsäure und Bildung von Kupferchlorid in Indigweiß über, dieses verwandelt sich durch Sauerstoffaufnahme wieder in Indigblau, welches letztere von Neuem entfärbt wird, so lange überschüssiges Zinnchlorür vorhanden ist. Braun empfiehlt dieses Verhalten zur Erkennung kleiner Mengen von Indig auf Geweben oder im Harn, so wie zur Unterscheidung von Zinnoxidul und Zinnoxid. — Lackmustinctur färbt sich bei gleicher Behandlung zuerst roth, giebt dann beim Erwärmen einen braunen Niederschlag, und das blaßröthliche, mit einigen Tropfen Kupfer-

Farb-
stoffe.
Indig.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 74; Zeitschr. Chem. 1867, 541; Chem. Centr. 1867, 897.

lösung versetzte Filtrat wird beim Schütteln mit Luft abwechselnd roth und farblos.

Brasilin.

Schönbein (1) hat an käuflichem Brasilin die Beobachtung gemacht, daß die farblose wässerige Lösung desselben mit der rothen Färbung, die sie an der Luft oder beim Schütteln mit Ozoniden (Mangansuperoxyd u. a.) annimmt (2), auch die Eigenschaft erhält, mit goldgelbem Licht zu fluoresciren. Diese Fluorescenz verringert sich allmählig, auch bei vollkommenem Abschlufs der Luft. Durch Zusatz von Säuren wird sie vernichtet und kehrt bei dem Neutralisiren nicht wieder.

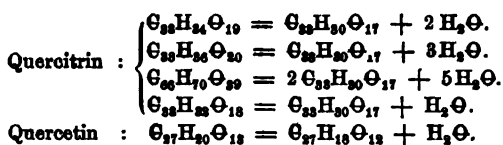
Orlean.

W. Stein (3) untersuchte Orleanfarbstoff (Bixin), welcher von de Vrij aus den frischen Früchten der *Bixa orellana* durch Behandeln mit alkalischem Wasser und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure dargestellt war. Das durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Aether von Bitterstoff und Harz befreite, indessen noch eine geringe Menge (0,7 pC.) Stickstoff enthaltende Bixin löst sich in 25,4 Th. siedendem, in 89 Th. kaltem Alkohol, in 345 Th. Aether, 3435 Th. Schwefelkohlenstoff, in 93,3 Th. Chloroform, so wie in Ammoniak und kohlens. Ammoniak, in ätzenden und kohlens. Alkalien. Die bitter schmeckende, gelbe bis braunrothe alkoholische Lösung wird durch Bleizucker orange, durch Sublimat und essigs. Kupfer braungelb, durch Eisenchlorid braunroth, durch essigs. Thonerde rothgelb, durch Zinnchlortür oder Zinnchlorid auf Zusatz von Ammoniak hochgelb gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sich, ohne eigentliche Spaltung, ein brauner Körper ab. Wässerige schweflige Säure entfärbt die Lösung in der Siedehitze nur unvollständig; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ein schwarzbraunes amorphes Pro-

(1) J. pr. Chem. CII, 167; Zeitschr. Chem. 1868, 188; N. Repert. Pharm. XVII, 890; Bull. soc. chim. [2] X, 294. — Vgl. auch N. Repert. Pharm. XVII, 898 Bemerkungen von Hagenbach. — (2) Auch die honiggelben Krystalle des frisch bereiteten Brasilins färben sich am Licht schnell morgenroth. — (3) J. pr. Chem. CII, 175; Chem. Centr. 1867, 989 und 1868, 812.

duct, mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich tiefblau und mit rauchender Salpetersäure bilden sich Nitroverbindungen. Die Analyse des Bixins entspricht der Formel $C_{15}H_{18}O_4$. Sättigt man die Lösung des Farbstoffs in ganz schwachem Weingeist mit Chlor, so scheidet sich *Chlorbixin*, $C_{15}H_{18}Cl_2O_5$, als weißliche Trübung aus, welches nach dem Trocknen ein amorphes gelbbraunes, nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Pulver bildet. Außerdem entstehen bei der Einwirkung des Chlors noch andere, an Chlor reichere, in Aether schwerer lösliche Verbindungen. — Durch Wasserstoff im Entstehungsmoment wird das Bixin in saurer oder alkalischer Lösung in einen in Wasser unlöslichen, zu einer bräunlichen amorphen Masse eintrocknenden Körper übergeführt, dessen procentische Zusammensetzung der Formel $C_{30}H_{38}O_7$ entspricht.

Fr. Rochleder (1) theilt von A. Kawalier ausgeführte Analysen des Quercitrins mit, welches aus den völlig entwickelten Blättern von *Aesculus Hippocastanum* durch fractionirte Ausfällung mit Bleiessig und Abscheidung aus den Bleisalzen gewonnen war. Die für das bei 100° im leeren Raum (wo der Wassergehalt nur langsam und unvollständig entweicht) getrocknete Quercitrin und das daraus dargestellte Quercetin erhaltenen Zahlen entsprechen den Formeln :



Quercitrin
und
Quercetin.

Fr. Rochleder (3) hat nachgewiesen, daß der im Jahresber. f. 1866, 695 erwähnte Farbstoff der Stammrinde des Apfelbaums Quercetin, $C_{37}H_{18}O_{13} + H_2O$, ist. Wird

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 46; Zeitschr. Chem. 1867, 160; Chem. Centr. 1867, 501. — (2) Jahresber. f. 1869, 522. — (3) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 211; Zeitschr. Chem. 1867, 237; J. pr. Chem. C, 247; Chem. Centr. 1867, 502; N. Rep. Pharm. XVI, 687.

Quercitrin
und
Quercetin.

das wässrige Decoct der Stammrinde so lange mit Bleizucker versetzt, als noch ein in Essigsäure unlöslicher (viel Pectin und wenig Quercetin enthaltender) Niederschlag sich bildet, so erzeugt sich bei weiterer Ausfällung mit Bleizucker gelbes Quercetinbleioxyd und dann mit Bleiessig Anfangs eine gelbe, quercetinhaltige, zuletzt eine weiße Fällung von Phloridzinbleioxyd, die sich auf Zusatz von Ammoniak noch vermehrt. Aus dem letzteren Niederschlag erhält man das Phloridzin leicht in reichlicher Menge durch Entziehung des Bleioxyds mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren des ungelöst bleibenden Theils aus ganz verdünntem Weingeist. — In einer weiteren Mittheilung zeigt Rochleder (1), daß der in der wässrigen Abkochung der Stammrinde des Apfelbaums wie der Rofkastanie durch Bleizucker entstehende Niederschlag in dem in Essigsäure unlöslichen Theil neben Pectinbleioxyd auch etwas citronens. Bleioxyd enthält.

Die Theeblätter enthalten, nach H. Hlasiwetz und G. Malin (2), außer den von anderen Chemikern nachgewiesenen Bestandtheilen (Caffein, Eichengerbsäure, Boheensäure) auch noch Gallussäure, Oxalsäure und Quercetin, welches letztere, wenigstens zum größeren Theil, wahrscheinlich als Quercitrin vorhanden ist. Der in einem Theeauszug durch Bleizucker entstehende Niederschlag enthält hauptsächlich Eichengerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure; die in dem Filtrat durch Bleiessig entstehende Fällung enthält, neben den eben genannten Säuren, eine gelbe Bleiverbindung, welche bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Kochen des Filtrats mit Schwefelsäure (neben Zucker) Quercetin, $C_{27}H_{18}O_{12}$, liefert. Aus dem Vorkom-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 140; Zeitschr. Chem. 1867, 671; J. pr. Chem. CII, 103; Chem. Centr. 1867, 972. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 19; J. pr. Chem. CI, 109; Zeitschr. Chem. 1867, 271; Chem. Centr. 1867, 353; Ann. ch. phys. [4] XII, 471; Bull. soc. chim. [2] IX, 125.

men des Quercetins (oder Quercitrins) im Thee erklärt es sich, warum bei der Oxydation der durch Bleiessig fällbaren Bestandtheile mittelst Kalihydrat etwas Protocatechusäure und Phloroglucin sich bildet.

Nach J. B. E n z (1) erhält man Rhamnoxanthin aus den Beeren und noch besser aus der Rinde von *Rhamnus Frangula*, wenn man dieselben heiss mit einer Lösung von ätzendem oder kohlen. Alkali behandelt und den filtrirten Auszug mit Salzsäure übersättigt. Der hierbei entstehende Niederschlag giebt nach dem Trocknen an Chloroform das Rhamnoxanthin ab, welches beim Verdunsten der Chloroformlösung als gelbes krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Rhamnoxanthin.

B. W e i s s (2) hat über den Safranfarbstoff (Polychroit) Mittheilungen gemacht. Aether entzieht dem bei 100° getrockneten Safran neben Fett und Wachs eine geringe Menge eines ätherischen, schwach gelblich gefärbten Oeles, das den angenehmen süßlichen Geruch des Safrans in hohem Grade besitzt, an der Luft verharzt, in Wasser sich allmählig mit saurer Reaction löst und schon in der Kälte salpeters. Silber reducirt. Digerirt man nun den mit Aether erschöpften Safran mit Wasser, so lösen sich Gummi, Pflanzenschleim, unorganische Salze und Zucker neben dem unveränderten Farbstoff auf und aus dieser Lösung lassen sich Gummi, Pflanzenschleim und Aschenbestandtheile durch Vermischen mit absolutem Alkohol und aus dem Filtrat durch Zusatz von Aether der mit etwas Zucker und Salzen verunreinigte Farbstoff abscheiden. Derselbe bildet einen orangerothern Niederschlag, der über Schwefelsäure zu einer brüchigen, schön rubinrothen, an der Luft zerfließlichen Masse eintrocknet. Er ist geruchlos, von schwach süßlichem Geschmack, leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol löslich. Schweflige Säure

Farbstoff des Safrans.

(1) Vierteljahrsh. pr. Pharm. XVI, 106. — (2) J. pr. Chem. CI, 65; Zeitschr. Chem. 1867, 553; Chem. Centr. 1868, 65; Bull. soc. chim. [2] IX, 892.

Farbstoff des Safrans. ist ohne Einwirkung, mit Schwefelwasserstoff nimmt aber die wässrige Lösung eine gelbbraune Färbung an und durch salpetrige Säure oder Chlor wird sie entfärbt. Durch die Wirkung verdünnter Säuren zerfällt der (von einer kleinen Menge beigemengter Salze und Zucker nicht zu befreiende) Polychroit in einen rothen secundären Farbstoff (Crocine), in Zucker und ein aromatisches Oel von dem charakteristischen Geruch des Safrans. Erwärmt man die wässrige Lösung des Polychroits in einer Retorte unter Einleiten von Wasserstoffgas mit (nicht überschüssig zugesetzter) verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das Crocine als schön roth gefärbtes Pulver ab, während das ätherische Oel überdestillirt. Das *Crocine* ist nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Alkalien löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether, aus der in Alkalien durch Säuren in purpurrothen Flocken gefällt; durch concentrirte Kalilauge wird es in der Wärme unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tiefblaue, allmählig violett und braun werdende, mit Salpetersäure eine grüne, dann gelbbraune Färbung. In Wasser vertheiltes Crocine löst sich in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne Bildung von Oxalsäure; durch Chlor wird es entfärbt, schweflige Säure ist ohne Wirkung. Die Analyse des Crocins entspricht der Formel $C_{16}H_{18}O_6$; die einer orangegelben Bleiverbindung, welche durch Fällung mit Bleizucker in alkoholischer Lösung erhalten wurde, der Formel $C_{16}H_{17}PbO_6$; die eines rothen, bei der Darstellung des Polychroits im Aether gelöst bleibenden, dem Crocine sehr ähnlichen Körpers der Formel $C_{16}H_{18}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — Das bei der Zersetzung des Polychroits entstehende, leicht bewegliche flüchtige Oel ist gelb, von dem Geruch des Safrans und dem Siedep. 208 bis 210°. Es mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, löst sich nicht in Wasser, zersetzt sich aber bei längerer Berührung damit, indem die mit weissen Häutchen bedeckte Flüssigkeit saure

Reaction annimmt. Kalilauge entwickelt beim Erhitzen unter Zersetzung stechende Dämpfe, alkoholische Kalilösung bewirkt Verharzung; Silberlösung wird, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, sehr schnell reducirt; mit zweifach-schweflgs. Alkalien verbindet sich das Oel nicht, dagegen färbt es sich mit jodhaltiger Jodkaliumlösung unter Entziehung von Jod braun. Die Analyse entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$. Von einem Versuch ausgehend, nach welchem aus der Bleiverbindung abgeschiedener Polychroit bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 19,49 pC. Zucker lieferte, berechnet Weiss für den Polychroit vorläufig die Formel $C_{48}H_{60}O_{18}$ und für die Spaltung durch Säuren die Gleichung :



Zur Darstellung von Orcin und Erythrit aus *Roccella fuciformis* (1) empfiehlt J. Stenhouse (2) die nachstehende Modification des früheren Verfahrens. Die Flechte wird durch kalte Maceration während 20 Minuten mit dünner Kalkmilch in der Art erschöpft, daß die zweiten und dritten schwächeren Auszüge zur Behandlung frischer Flechte verwendet werden, während der erste, so rasch als möglich durch einen Spitzbeutel von der Flechte getrennte Auszug unmittelbar mit Salzsäure versetzt wird. Das gefällte Erythrin wird durch Decantiren mit Wasser gewaschen, mit einem geringen Ueberschuß von Kalkmilch in einem Kolben mit langem Condensationsrohr $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten und das mittelst Kohlensäure oder Schwefelsäure

Flechten-
stoffe.

(1) Stenhouse erklärt die scheinbaren Differenzen der von Ihm früher (Jahresber. f. 1847/48, 750; f. 1849, 458) und der von Hesse (Jahresber. f. 1866, 656) erhaltenen Resultate dadurch, daß die von Ihm untersuchte Flechte *Roccella tinctoria*, Hesse's Limaflechte aber *Roccella fuciformis* war. Stenhouse überzeugte sich ferner von der Identität der Alpha- und Betaorsellinsäure mit der Lecanorsäure. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 221; Zeitschr. Chem. 1867, 823; J. pr. Chem. CI, 399; Chem. Centr. 1867, 635.

Flechten-
stoffe.

vom Kalküberschuß befreite Filtrat fast zur Trockne verdampft. Dem Rückstand entzieht man durch wiederholte heisse Digestion mit Benzol (Siedep. 110 bis 150°) das Orcin, welches beim Schütteln mit wenig Wasser von diesem wieder aufgenommen und durch Verdampfen gewonnen wird. Der in Benzol unlösliche Theil giebt an siedendes Wasser den Erythrit ab, welcher durch Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen ist. — In Berührung mit Chlorschwefel verwandelt sich das Orcin, unter Entwicklung von Salzsäure, in eine schwefelgelbe amorphe Verbindung, welche sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, wohl aber, unter theilweiser Zersetzung, in Alkalien löst. — *Orsellins. Aethyl* erhält man am besten durch mehrstündige Digestion von Erythrin mit 8 Th. absolutem Alkohol, Abdestilliren, Auskochen des zähen (aus orsellins. Aethyl, Pikoerythrin und Harz bestehenden) Rückstandes zuerst mit Wasser und dann des Auskrystallisirenden mit Benzol, in welchem letzteren das orsellins. Aethyl sich leicht löst und daraus in Krystallen anschießt. — *Dijodorsellins. Aethyl*, $C_{10}H_{10}J_2O_4 = C_8H_5J_2(C_2H_5)O_4$, bildet sich beim Vermischen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von orsellins. Aethyl mit einer zur Fällung der ganzen Menge unzureichenden, sehr verdünnten und einen Ueberschuß an Jod enthaltenden Lösung von Chlorjod. Bildet nach dem Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Weingeist kleine, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Weingeist, wenig in siedendem Wasser lösliche Nadeln, welche oberhalb 100° schmelzen und unter Freiwerden von Jod sich zersetzen. *Dijodorsellins. Methyl*, $C_9H_8J_2O_4 = C_8H_5J_2(CH_3)O_4$, wird mittelst orsellins. Methyl und Chlorjod in derselben Weise erhalten und krystallisirt ebenfalls in Nadeln. — Zur Ermittlung des Gehalts an farbstoffgebender Substanz zieht Stenhouse die Flechte mit verdünnter Natronlange (statt

der früher (1) angewendeten Kalkmilch) aus und vermischt dann den Auszug mit einer Lösung von unterchlorigs. Natron von bekannter Stärke, bis keine rothe Färbung mehr eintritt.

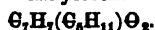
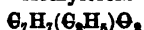
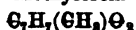
V. de Luynes und A. Lionet (2) haben durch Einwirkung der Jodverbindungen von Alkoholradicalen auf krystallisirtes Orcin die nachstehenden substituirten Formen des Orcins erhalten. Beim Erhitzen von gleichen Aequivalenten des Alkoholjodürs und des Orcins bilden sich :

Orcin.

Methylorcin

Aethylorcin

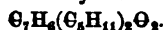
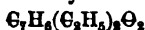
Amylorcin



Die beiden ersten Körper sind syrupartige Flüssigkeiten, das Amylorcin krystallisirt in Nadeln. Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Aeq. Orcin, 2 Aeq. des Jodürs und Kali entstehen :

Diäthylorcin

Diamylorcin

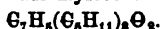
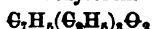
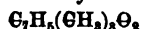


Beide Verbindungen sind syrupartig; das Diäthylorcin destillirt unzersetzt zwischen 240 und 250°. Läßt man endlich einen großen Ueberschuß des Jodürs neben Kali auf Orcin einwirken, so erhält man :

Trimethylorcin

Triäthylorcin

Triamylorcin



Das Trimethylorcin ist flüssig und siedet ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei etwa 250°, das Triäthylorcin bei 265°. Aus keiner dieser Verbindungen liefs sich bis jetzt das Orcin und der entsprechende Alkohol regeneriren. Bei der Behandlung von Diacetylorcin (3) mit Natriumalkoholat bildet sich, neben Natronhydrat und Essigäther, ein in Wasser löslicher Körper, der kein Orcin zu sein scheint.

(1) Jahresber. f. 1847/48, 756. — (2) Compt. rend. LXV, 218; Bull. soc. chim. [2] VIII, 851; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 64; Zeitschr. Chem. 1867, 561; J. pr. Chem. CIII, 447; Chem. Centr. 1868, 285. — (3) Jahresber. f. 1865, 598.

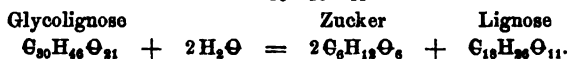
Chlorophyll.

M. Micheli (1) beschreibt Versuche über das Verhalten des grünen alkoholischen Auszugs der Blätter verschiedener Gramineen gegen Säuren und andere Agentien, die indessen keinen bestimmteren Aufschluss über die Constitution des Chlorophylls geben.

Ch. R. C. Tichborne (2) giebt eine Beschreibung und Zeichnung der Absorptionsspectren des Chlorophylls, wie sie mit den alkoholischen Auszügen der Blätter verschiedener Pflanzen beobachtet werden.

Holzfasern,
Stärke-
mehl,
Zucker,
Glucoside
u. s. w.
Glycolignose.
(Tannen-
holz.)

In einer Arbeit über die Constitution des Tannenholzes, welche sich der früheren (3) über die steinartigen Concretionen der Birnen anschließt, kommt J. Erdmann (4) zu dem Resultat, daß das mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether erschöpfte Holz von *Pinus Abies* eine (nach Abzug von etwas Asche) der Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ entsprechende Zusammensetzung habe. Er bezeichnet das so gereinigte Holz als *Glycolignose*. Dieselbe ist gelblichweiß und unlöslich in allen Lösungsmitteln; selbst von Kupferoxydammoniak werden nur Spuren von Cellulose aufgenommen, welches Verhalten Erdmann als einen Beweis betrachtet, daß die primitive Cellulose im Tannenholz wie in den Concretionen mit einem anderen Körper chemisch verbunden ist, da freie und reine Zellsubstanz durch Kupferoxydammoniak gelöst wird. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Tannenholz zersetzt, indem neben Traubenzucker 60 bis 65 pC. eines unlöslichen, als *Lignose* bezeichneten Körpers von der Formel $C_{18}H_{28}O_{11}$ entstehen :



(1) N. Arch. ph. nat. XXIX, 5. — (2) Laborat. I, 192. — (3) Jahresber. f. 1866, 672. — (4) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 223; Zeitschr. Chem. 1868, 155; Chem. Centr. 1868, 395; Bull. soc. chim. [2] X, 295.

Das mit Salzsäure behandelte Tannenholz ist röthlichgelb, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und auch von Kupferoxydammoniak werden nur geringe Mengen von Cellulose aufgenommen. Die bei der Behandlung mit Salzsäure entstandene Lignose hinterläßt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose. Ein Versuch, auf diese Weise die Menge der Cellulose in der Glycolignose zu bestimmen, ergab nach 10 mal wiederholtem halbstündigem Kochen derselben mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., die mit 16 Vol. Wasser verdünnt war, einen als Cellulose betrachteten Rückstand, welcher nach der Behandlung mit heissem Ammoniak, Wasser und Alkohol und Trocknen bei 100° 42,60 pC. (ber. 43,67) betrug. — Beim Schmelzen der Glycolignose mit 2 Th. Kalihydrat, bis die Gasentwicklung nahezu beendet ist, bildet sich neben Essigsäure und etwas Bernsteinsäure ein noch näher zu untersuchender, dem Brenzcatechin und der Protocatechusäure nahe stehender Körper. Mit Lignose oder mit Glycodrupose entstehen dieselben Producte, aber nicht mit reiner Cellulose, wie man sie durch wiederholtes Auskochen des Tannenholzes mit Salpetersäure erhält. Die Cellulose ist als rein zu betrachten, wenn der (nach jedesmaliger Behandlung mit Salpetersäure mit verdünntem Ammoniak und Wasser ausgewaschene) Rückstand die Säure bei erneutem Kochen nicht mehr färbt. — Erdmann folgert aus den vorstehenden Beobachtungen, daß die Celluloseverbindungen (Glycolignose und Glycodrupose) zunächst eine zuckerbildende Gruppe enthielten, welche durch die Spaltung mit Salzsäure austrete; dann eine aromatische Gruppe, welche mit der Cellulose nach der Behandlung mit Salzsäure noch verbunden sei und schliesslich die Gruppe der primitiven Cellulose. Er ist weiter der Ansicht, daß die im Harn der Pflanzenfresser auftretende Hippursäure aus der aromatischen Gruppe der Cuticularsubstanz stamme, und überzeugte sich, daß die mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether erschöpfte Rohfaser von Heu oder

Glycolignose.
(Tannen-
holz)

Stroh beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls Brenzcatechinkörper liefert.

Humus (Xylinsäure).

Nach J. Lefort (1) enthält das an der Luft zersetzte Holz von alten Eichen-, Ulmen- und Weidenstämmen neben unveränderter Cellulose, harzartigen Materien, Huminkörpern und Salzen eine eigenthümliche Säure, die *Xylinsäure*. Zu ihrer Darstellung wird das mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschene faule Holz bei Luftabschluß mit kalihaltigem Wasser behandelt, die braune Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt und der nochmals aus der alkalischen Lösung abgeschiedene und mit warmem Wasser gewaschene Niederschlag nach dem Trocknen mit Alkohol und Aether behandelt. Die so gewonnene Säure ist eine geruch- und geschmacklose harte schwarze Masse, welche sich nur wenig in Wasser, nicht in Alkohol und Aether aber leicht in Alkalien löst. Die alkalischen Salze sind amorph, braun oder röthlich, die Salze mit alkalischen Erden oder Metalloxyden sind unlöslich. Für die Säure giebt Lefort die Formel $C_{24}H_{14}O_{16} + HO$; eine entsprechende Zusammensetzung wurde für die Baryt- und Kalkverbindung gefunden.

Stärkmehl.

O. Philipp (2) hat nachgewiesen, daß bei der Behandlung von Stärkmehl mit verdünnter Schwefelsäure Dextrin und Traubenzucker nicht in einem constanten Verhältniß gebildet werden, wie dieß Musculus (3) annimmt, sondern daß dieses Verhältniß von der Menge der angewendeten Säure abhängig ist. Mit der Menge der letzteren nimmt auch bei sonst gleichen Bedingungen die Menge des gebildeten Traubenzuckers zu.

Levulla.

G. Ville und Joulie (4) fanden in dem Saft der

(1) Compt. rend. LXIV, 1235; J. pharm. [4] VI, 5; Bull. soc. chim. [2] VIII, 373; Zeitschr. Chem. 1867, 669; Chem. Centr. 1868, 430. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 400; Zeitschr. anal. Chem. VI, 471; Bull. soc. chim. [2] VIII, 363. — (3) Jahresber. f. 1860, 502; f. 1865, 597. — (4) Aus dem Moniteur scientifique 1866, 836 in Bull. soc. chim. [2] VII, 262.

Topinambour-Knollen (*Helianthus tuberosus*) eine durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol abscheidbare, dem Dextrin ähnliche und als *Levulin* bezeichnete Substanz. Dieselbe schmeckt süßlich, löst sich in Wasser, reducirt alkalische Kupferoxydlösung erst nach dem Kochen mit Säuren, ist optisch inactiv, wird aber durch Einwirkung von Salzsäure stark linksdrehend.

G. Bizio (1) überzeugte sich, daß die von Ihm (2) Glycogen. in den Mollusken aufgefundene stärkmehlartige Substanz wirklich Glycogen ist. Läßt man dasselbe nach der Fällung durch Alkohol langsam an der Luft trocknen, so ballt es sich zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse zusammen. Durch rasches Trocknen erhält man es pulverig. In Berührung mit Eiweiß oder Casein geht es nur sehr langsam in Milchsäuregährung über. Die Zusammensetzung entspricht, bei 100° oder im leeren Raum getrocknet, der Formel $C_6H_{10}O_5$; lufttrocken hat es die Formel $G_{12}H_{22}O_{11}$. Die durch Fällung mit Bleiessig erhaltene Bleiverbindung hat die Zusammensetzung $C_6H_9PbO_5$.

Rohrzucker so wie auch Stärkmehl, Gummi oder Milchzucker werden, nach O. Loew (3), beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170° vollständig zersetzt, unter Ausscheidung von Kohle und Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure und etwas Huminsubstanz. Wird der Zucker mit Alkohol auf dieselbe Temperatur erhitzt, so tritt keine Zersetzung ein und eben so bildet sich beim Erhitzen von Zucker mit Barytwasser nur in Nadeln anschließender Zuckerbaryt. Zucker.

J. Boussingault (4) hat bei Versuchen über die Gährung der Steinfrüchte (vgl. den Bericht über technische

(1) Compt. rend. LXV, 175; Bull. soc. chim. [2] VIII, 442; Zeitschr. Chem. 1867, 606; J. pr. Chem. CIII, 319. — (2) Jahresber. f. 1865, 752. — (3) Sil. Am. J. [2] XLIII, 371; Zeitschr. Chem. 1867, 510; Bull. soc. chim. [2] VIII, 425; N. Arch. phys. nat. XXX, 181. — (4) Ann. ch. phys. [4] VIII, 281.

Chemie) constatirt, daß die schwarzen zur Bereitung des Kirschenwassers dienenden Kirschen eine süße Substanz enthalten, welche sich gegen weins. Kupferoxydkali wie Traubenzucker verhält, aber nicht gährungsfähig ist und sich daher im vergohrenen Saft wieder findet. Diese bis jetzt nicht genauer untersuchte Substanz kann dem zum Syrup verdampften Gährungsproduct durch Alkohol entzogen werden und bleibt nach dem Verdunsten des Auszugs krystallinisch und mit dem süßen Geschmack des Fruchtzuckers zurück. Das Fleisch der Mirabellen, Zwetschen und Pflaumen enthält eine durch Säuren invertirbare Substanz, welche Gummi zu sein scheint und bei der Gährung wenigstens theilweise verschwindet (1).

Gährung,
Fermente.

W. Bucholz (2) hat durch Versuche über den Einfluß der Phenylsäure auf Gährungsprocesse die bekannte Thatsache bestätigt, daß die alkoholische und die Milchsäuregährung, die Wirkung des Speichels und der Diastase auf Stärkmehl, die des Myrosins auf myrons. Kali und des Emulsins auf Amygdalin je nach der angewendeten Menge der Phenylsäure geschwächt oder ganz verhindert werden. Da es Ihm nicht gelang, in der Milch Pilze oder Infusorien nachzuweisen, wenn sie mit wenig Phenylsäure (1 Th. auf 300 Th. Milch) versetzt worden war, wiewohl in diesem Falle die Säuerung noch langsam eintrat (3), so schließt Er, daß die Gährungsprocesse nicht von der Entwicklung von Organismen, sondern von einem in denselben enthaltenen oder gleichzeitig gebildeten chemischen Ferment (auf welches die Phenylsäure später als auf die Organismen einwirke) abhängig sind.

(1) Boussingault bestätigt die bekannte Thatsache, daß das Gummi des Pflaumenbaums Glucose enthält und durch Erhitzen mit verdünnten Säuren noch beträchtliche Mengen von Glucose (wohl Galactose) liefert. Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., VII, 1. Abth., 649. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 627, 686. — (3) Bei Anwendung von 1 Th. Phenylsäure auf 600 Th. Milch erfolgte die Säuerung mit den normalen Erscheinungen; mit 1 Th. Phenylsäure auf 150 bis 200 Th. Milch blieb diese nach 4 Wochen noch unverändert.

Die vibrirenden Körperchen (*pébrine*) der Seidenraupenkrankheit wirken nach A. Bechamp (1) als Ferment. Rohrucker wird bei längerer Berührung damit in kreosothaltiger Lösung zum Theil in Invertzucker, zum Theil in Alkohol, Essigsäure und eine nicht flüchtige Säure (Milchsäure) umgewandelt (2).

J. Oser (3) hat in einer vorläufigen Mittheilung über eine organische Base berichtet, welche sich bei der Gährung von Zuckerlösungen mit Hefe (4) bildet und die Er nach fol-

Hefe. Base
aus
derselben.

(1) Compt. rend. LXIV, 231. — (2) Die vibrirenden Körperchen der Seidenraupe enthalten nach einer weiteren Angabe von Béchamp (Compt. rend. LXV, 42) Cellulose. Sie lösen sich, nach der Entfernung von stickstoffhaltiger Materie durch siedende Kalilauge, in concentrirter Schwefelsäure ohne merkliche Färbung und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit enthält nach einstündigem Sieden Zucker. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 489; im Auszug Wien. acad. Anz. 1867, 209; J. pr. Chem. CIII, 192; Zeitschr. Chem. 1868, 317, 572; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 440; Bull. soc. chim. [2] X, 295. — (4) Bezüglich der Natur der Hefe ist hier noch eine Notiz von Th. Bail (J. pr. Chem. CI, 47; Chem. Centr. 1867, 751) namhaft zu machen, worin Derselbe an früher von Ihm ausgeführte Versuche erinnert, die in der Regensburger Flora für 1857 und in dem amtlichen Bericht der 35. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte (Königsberg 1860) beschrieben aber nicht in diesen Bericht übergegangen sind und durch welche Er nachwies, daß die gährungsfähigen Flüssigkeiten den Keimungsprocess vieler Pilze in Hefenbildung umwandeln und daß die Hefenzellen daher nicht Organismen sui generis sind. Auch hatte Er (Verhandl. der K. Leopoldino-Carolinischen Academie XXVIII. Band) gezeigt, daß die Weinhefe hauptsächlich aus dem Keimungsproduct der auf den Weintrauben lebenden *Botrytis acinorum* Pers. besteht. Bail führt nun noch an, daß bei dem Brauen des Danziger Jopenbieres keine Hefe angewendet wird, sondern die Würze in offenen Gefäßen der Luft ausgesetzt bleibt, wo sie sich mit einer dicken Kruste von *Penicillium* bedeckt, die später untersinkt und die Gährung einleitet. — In Bezug auf spontane Zeugung und Verwandtes führen wir hier folgende Untersuchungen an. J. Wyman (Sill. Am. J. [3] XLIV. 152) beobachtete die Bildung von Infusorien (*Bacterium*, *Monas*- und *Vibrio*arten, nicht aber von gewimperten Formen) immer, wenn eine Lösung organischer Substanzen (Zucker und Fleisch, Fleischsaft, Mehl mit Wasser) nicht über vier Stunden zum Sieden erhitzt worden war, und zwar sowohl wenn die ausgekochte Flüssigkeit unter Zutritt von ausgeglühter Luft erkaltete, bevor das Gefäß zu-

Ref. 7. Base
aus
derselben.

gendem Verfahren isolirte. Die alkoholische, aus 50 Pfund reinstem Rohrzucker unter Zusatz von ausgewaschener

geschmolzen wurde, als auch wenn das Erhitzen in einem zugeschmolzenen Kolben (durch Eintauchen in ein Wasserbad) stattfand. Nach längerem, 5 bis 6 stündigem Kochen traten dagegen keine Organismen mehr auf. Der Nachweis, daß die Infusorien durch siedendes Wasser oder kürzeres Erhitzen zum Sieden getödtet werden, der um so nöthiger erscheint, als nach einer von Wyma n gegebenen Zusammenstellung älterer Beobachtungen pflanzliches Leben (niederer Algen) noch in Wasser von 98° möglich ist, gelang diesem Forscher nicht mit Sicherheit, wiewohl Er beobachtete, daß sie schon in Wasser von 57 bis 58° ihre Bewegungsfähigkeit verlieren (vgl. Jahresber. f. 1865, 604). Er scheint daher auch das Resultat Seiner Versuche nicht als Beweis für die spontane Zeugung aus organischen Substanzen (Heterogenie) zu betrachten. — Auch A. Donn é (Compt. rend. LXIV, 47, 602) hat weitere Mittheilung über denselben Gegenstand gemacht (vgl. Jahresber. f. 1866, 672). Durchbohrt man die Schale eines Hühnerei's mit einem vorläufig ausgeglühten Stilet, das bis in den Dotter eingeführt wird, läßt man etwa $\frac{1}{8}$ des Inhaltes ausfließen und verschließt man die Oeffnung, nachdem der leere Raum durch kochendes destillirtes Wasser ausgefüllt worden ist, mit einem Wachspropf, so enthält das Ei nach einigen Tagen zahllose Vibrionen. Füllt man dagegen ein solches Ei, ohne es zu öffnen, mit Wasser und Luft in der Weise, daß man es, nachdem der Inhalt durch kräftiges Schütteln gemischt wurde, in einem Gefäße mit Wasser unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, einige Zeit im Vacuum läßt (wo sich die Schale sogleich mit einer Hülle von Luftbläschen bedeckt) und nun entweder unter Wasser oder frei der Luft aussetzt, so geht der Inhalt bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, rascher in der Wärme, in Fäulniß über, ohne daß sich eine Spur von lebendigen Organismen in demselben nachweisen läßt, während sich das umgebende, in zwei bis drei Tagen trübe werdende Wasser mit Monaden und Vibrionen erfüllt. Donn é schließt, daß bei der ersten Art des Versuchs die Erzeugung der Organismen durch von Außen zugeführte Keime veranlaßt wurde und daß die Heterogenie für jetzt eine unberechtigte Hypothese bleibt. — Uebrigens ist daran zu erinnern, daß nach Pasteur's Beobachtungen (Jahresber. f. 1863, 578) auch der Eintritt der Fäulniß die Entwicklung von Infusorien voraussetzt. — J. Lemaire (J. pharm. [6] 249, 321) machte Mittheilung darüber, daß sich an der Oberfläche des menschlichen Körpers und in der Mundhöhle Sporen und Keime ansammeln und bei mangelnder Reinlichkeit anhäufen, welche durch die Ausdünstung und Ausathmung wieder in der umgebenden Luft verbreitet werden. Die Luft geschlossener Schlafzimmer ist daher mit Keimen gefüllt (während die äußere Luft davon fast vollkommen frei sein kann) und das in einem solchen Raum durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Wasser enthält

Prefshefe erhaltene Flüssigkeit wurde bis zur dicklichen Consistenz verdampft, mit Salzsäure versetzt, mit einer Lösung von metawolframs. Natron in der Kälte gefällt und der sich gut absetzende Niederschlag (heiß gefällt ist derselbe nicht filtrirbar) nach dem Auswaschen mit Barytwasser zerlegt. Das die Basis enthaltende Filtrat wurde nebst den Waschwässern im Vacuum zur Trockene verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und der noch vorhandene Baryt durch Kohlensäure abgeschieden, worauf nach abermaligem Eindunsten die Base mit kohlen. Baryt gemengt zurückblieb und durch Wasser ausgezogen werden konnte. Die salzs. Lösung derselben hinterläßt im Vacuum eine brennend und bitter schmeckende Masse, die sich an der Luft bräunt und beim Erhitzen der Lösung unter Bildung harziger brauner Tropfen zersetzt wird. Platinchlorid und Goldchlorid erzeugen in der Lösung flockige gelbe, beim Erhitzen leicht zersetzbare Niederschläge, von welchen das Golddoppelsalz leichter rein erhalten wird. Die Analyse desselben ergab für die freie Base die Formel $C_{15}H_{30}N_4$. — Oser nimmt an, daß diese Base aus der Hefe entsteht (in welcher sie nach einem besonderen Versuch nicht präexistirt) und daß sie sich daher bei der Gährung zuckeriger Lösungen überhaupt bilden und nach der Destillation im Rückstand bleiben muß. Doch scheint ihre Reindarstellung aus Branntweinschlempe schwierig zu sein und in älteren Weinen ist sie ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen vielleicht nicht mehr oder nur in sehr geringer Menge enthalten (vgl. S. 491). Die ganze Ausbeute bei der angegebenen Darstellung betrug nur etwa 5 Grm. des salzs. Salzes.

Hefe. Base
aus
derselben.

dieselben ebenfalls und schon nach wenigen Stunden Infusorien in großer Zahl. Die organische Substanz, welche sich in dem über Sumpfen, in Hospitälern und andern Infectionsherden verdichteten Wasser abscheidet, besteht nach Lemaire ebenfalls nur aus Infusorien, welche nach Ihm das wesentliche Agens der Miasmen sind. Die ausgeathmete Luft enthält dagegen, wenn die Mundhöhle frisch und vollkommen gereinigt war, keine stickstoffhaltige, der Fäulniß fähige Substanz.

Auch im Bier ist nach einer gleichfalls vorläufigen Mittheilung von J. C. Lermer (1) eine geringe Menge einer nichtflüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Base enthalten, die durch Behandlung des Bierextractes mit kalihaltigem Alkohol, Destilliren des Auszugs, Mischen des Rückstandes mit Wasser zur Abscheidung von Harz, Füllen der klaren (angesäuerten?) wässerigen Lösung mit Phosphormolybdänsäure, Zerreiben des gewaschenen grünlichgelben Niederschlags mit Magnesia und Ausziehen der trockenen Mischung mit Aether isolirt werden kann. Die freie Base ist fest, amorph, hygroskopisch, von bitterem Geschmack und schwach alkalischer Reaction.

Gallussäure-
gährung.

Nach Ph. van Tieghem (2) zersetzt sich die Gerbsäure weder bei Luftabschluß noch bei alleiniger Berührung mit der Luft, wohl aber wenn sich das Mycelium einer Mucedinee in der Lösung entwickelt. Die Bildung der Gallussäure in einer Gerbsäurelösung wird namentlich durch die Entwicklung der Sporen zweier Pilze (*Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*) unter gleichzeitigem Luftzutritt bedingt. Unter diesen Umständen und wenn der Pilz im Innern der Lösung sich entwickelt, erhält man (neben geringen und wechselnden Quantitäten von Zucker) schon in einigen Tagen die theoretische Menge von Gallussäure. Breitet sich der Pilz dagegen auf der Oberfläche als dicke fructificirende Schicht aus, so wird die Gerbsäure unter Bildung von Kohlensäure völlig oxydirt, so daß nach einigen Tagen die Lösung nur geringe Mengen von Gallussäure und Zucker enthält. Die Gerbsäure bleibt umgekehrt ganz unverändert, wenn die im leeren Raum von gelöstem Sauerstoff befreite Lösung für sich oder in Berührung mit einer großen Menge des Myceliums in mit Kohlensäure gefüllten Flaschen aufbewahrt wird.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 159; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 442. — (2) Compt. rend. LXV, 1091; Zeitschr. Chem. 1868, 322; Chem. Centr. 1868, 301; Bull. soc. chim. [2] X, 152.

Neben den früher (1) beschriebenen Proteinkörpern Gummi des Roggenmehls. findet sich in den Roggensamen nach H. Ritthausen (2) auch ein in Weingeist lösliches Gummi, so wie Cholesterin und ein bei der Verseifung Palmitinsäure gebendes Fett. — Das dem Pflanzenschleim sehr ähnliche Gummi erhält man durch kalte Digestion des Roggenmehls mit etwas mehr als dem gleichen Vol. 50procentigen Weingeists und Vermischen des klaren Auszugs mit viel starkem Alkohol. Das sich abscheidende langfadige voluminöse Gerinnsel trocknet nach dem Waschen mit starkem Alkohol über Schwefelsäure zu einer farblosen lockeren Masse ein, welche (nach Abzug des Aschengehalts) der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht. Getrocknet und fein zerrieben bildet dieses Gummi selbst mit 25 bis 30 Th. Wasser oder mit 30 bis 40 Th. wässrigem Weingeist eine dickflüssige, schwer filtrierende Lösung, die beim Verdunsten einen gelblichen, dem arabischen Gummi ähnlichen Rückstand löst. Kupfervitriol und Kali geben mit der Lösung einen hellblauen, in überschüssigem Kali nicht löslichen Niederschlag; durch Bleizucker, Bleiessig oder salpeters. Quecksilberoxydul entsteht keine Fällung. Die wässrige oder weingeistige Lösung des Gummi's zeigt keine Einwirkung auf polarisirtes Licht; bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es aber in rechtsdrehenden Zucker über. — Das Cholesterin findet sich in nur sehr geringer Menge in dem durch Aether ausgezogenen Fett des Roggensamens, und zwar in dem in Alkohol schwer löslichen und nicht verseifbaren Theil der beim Stehen sich bildenden festen Ausscheidungen. — Lässt man Roggenmehl in Berührung mit viel Wasser, welches $\frac{1}{10}$ pC. Kali enthält, bei 18 bis 20° während 4 Tagen gähren, so bildet sich fast nur Buttersäure.

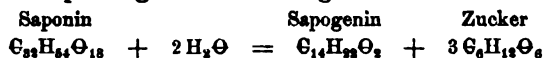
R. Přibram (3) beschreibt einige Versuche mit einer Gummi Chagual.

(1) Jahresber. f. 1866, 716. — (2) J. pr. Chem. CII, 321; Zeitschr. Chem. 1868, 313; Chem. Centr. 1868, 444; Bull. soc. chim. [2] X, 297. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 366.

dem Senegal-Gummi ähnlichen Gummiart, welche unter dem Namen Gummi Chagual aus St. Jago de Chile gebracht wurde. Der etwa 75 pC. betragende, in Wasser lösliche Theil des Gummi's, nach der Analyse $C_{12}H_{11}O_{11}$, wird durch Borax nicht verdickt, durch Bleizucker, aber nicht durch kiesels. Kali gefällt und geht bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen in Traubenzucker über.

Saponin.

Rochleder (1) hat die Untersuchung des Saponins und seiner Spaltungsproducte (2) wieder aufgenommen und berechnet jetzt für das Saponin die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$, für das Sapogenin die Formel $C_{14}H_{22}O_2$, wonach dann die vollkommene Spaltung der Gleichung :



entsprechen würde. Das Sapogenin ist in Aether wie in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem beim langlamen Verdunsten in concentrisch gruppirten nadelförmigen Krystallen. Aus der Lösung in verdünntem wässerigem Kali wird es durch stärkere Lauge als flockiges Sapogeninkali gefällt; die Lösung in weingeistigem Kali wird nur bei Ueberschufs des letzteren durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat bis zur beginnenden Zersetzung wird nur ein Theil des Sapogenins unter Bildung von Essigsäure, Buttersäure und einer weichen braunen Substanz zersetzt; das von Kali wieder abgeschiedene, sonst unveränderte Sapogenin schmilzt aber jetzt bei 128°, während die nicht mit Kali behandelte Verbindung bei dieser Temperatur nicht flüssig wird. — Die früher erwähnten unvollkommenen Spaltungsproducte des Saponins lassen sich nach Rochleder in der Art mit der Zusammensetzung des Sapogenins in Einklang bringen, daß die Bildung des gela-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.) 97; Zeitschr. Chem. 1867, 332; J. pr. Chem. CII, 98; Chem. Centr. 1867, 925; Bull. soc. chim. [2] IX, 387. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 554; f. 1862, 486.

tinösen, dem Chinovin ähnlichen Körpers $C_{20}H_{32}O_7$ durch Austreten von nur 2 Mol. Zucker erklärt wird :



Das zweite, in verdünntem Weingeist leicht lösliche und dadurch von dem Sapogenin unterschiedene Product $C_{34}H_{54}O_9$ läßt sich als eine Verbindung von 2 Mol. Sapogenin mit 1 Mol. Zucker, $2C_{14}H_{22}O_2 + C_6H_{12}O_6 = C_{34}H_{54}O_9 + H_2O$ betrachten. Für die von Fremy aus dem Saponin erhaltene und als Aesculinsäure bezeichnete Verbindung nimmt Rochleder die Formel $C_{26}H_{42}O_{12}$ an und erklärt deren Bildung durch die Gleichung :



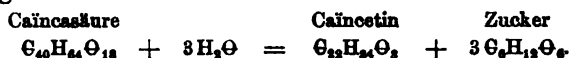
Nach Rochleder (1) findet sich bisweilen in den Samen der Fofskastanie statt des Argyraescins (2) eine homologe, in der Reihe um GH_2 niedriger stehende Substanz von sehr ähnlichen Eigenschaften. Bei der Behandlung mit einem Alkali und dann in alkoholischer Lösung mit salzs. Gas liefert dieselbe statt des Aescigenins, $C_{12}H_{20}O_4$, den als zweiatomigen Alkohol zu betrachtenden Körper $C_{11}H_{18}O_3$. — Das durch Säuren nur schwierig spaltbare Chinovin zerfällt durch die Einwirkung von Natriumamalgam sehr leicht unter Bildung von Chinovasäure. In Berührung mit wasserhaltigem Weingeist und Natriumamalgam löst sich das Chinovin (bis auf wenige Flocken einer wachsartigen Substanz) zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten krystallinisches chinovas. Natron, $C_{24}H_{37}NaO_4$, hinterläßt. Das von der Mutterlauge getrennte reine Salz liefert, in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zersetzt, reine Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$. — Die früher aufgestellte Formel der Caïncasäure (Caïncin) ändert Rochleder jetzt in

Aescigenin,
Caïncin und
Chinovin.

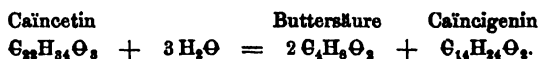
(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.) 39; Zeitschr. Chem. 1867, 537; J. pr. Chem. CII, 16; Chem. Centr. 1867, 928; Bull. soc. chim. [2]. IX, 385. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 489.

Aescigenin,
Caïncetin und
Chincovin.

$\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_{18}$ und die des Caïncetins in $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_8$ um.⁷⁷ Die Spaltung der Caïncasäure erfolgt dann nach der Gleichung :

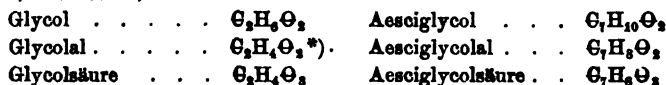


Das Caïncetin zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Buttersäure und in *Caïncigenin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$, welches mit dem Aescigenin, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, wie auch mit dem bisweilen in den Samen der Rostkastanie enthaltenen Körper, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$, homolog und in seinen Eigenschaften überhaupt sehr ähnlich ist :



Caïncasäure löst sich in Berührung mit Natriumamalgam und wässrigem Weingeist zu einer bräunlichen Flüssigkeit, aus welcher durch verdünnte Schwefelsäure ein krystallinischer Körper von der Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{15}$ gefällt wird und für dessen Bildung Rochleder die Gleichung $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_{18} + \text{H}_4 = \text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{15} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ aufstellt. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Körpers $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{15}$ mit rauchender Salzsäure bildet sich eine gallertartige, leichter in Aether als in Alkohol lösliche Substanz, aus deren Analyse die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2$ berechnet wird.

Rochleder (1) führt ferner in einer Fortsetzung Seiner Untersuchungen über *Aesculus Hippocastanum* (2) die in den verschiedenen Theilen dieses Baumes enthaltenen Körper auf eine Reihe zurück, deren Anfangsglied das als zweiatomiger Alkohol dem Glycol entsprechende Aesciglycol, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, bildet :



*) Der mit Essigsäure isomere Aldehyd der Glycolsäure.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 819; J. pr. Chem. CI, 415; Zeitschr. Chem. 1867, 528; Chem. Centr. 1867, 905; N. Rep. Pharm. XVI, 730; Bull. soc. chim. [2] IX, 382. — (2) Jahresber. f. 1862, 469.

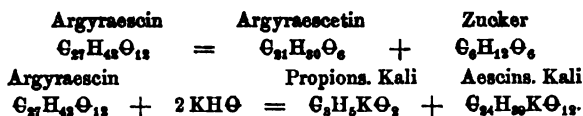
Glyoxal $C_2H_2O_2$
 Glyoxalsäure $C_2H_2O_3^*)$
 Oxalsäure $C_2H_2O_4$

Aesciglyoxal $C_7H_6O_2$
 Aesciglyoxalsäure $C_7H_6O_3$
 Aescioxalsäure $C_7H_6O_4$

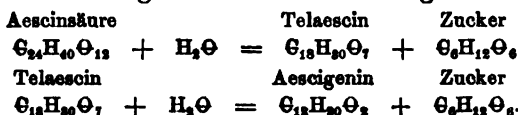
Aescigenin,
 Calcein und
 Chinovin.

*) Glyoxylsäure von Debus.

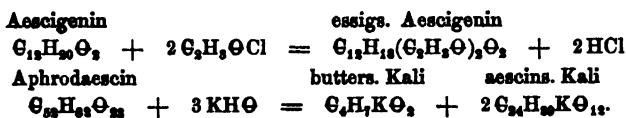
Das Aesciglycol findet sich, als homologes Aescigenin, $C_{12}H_{20}O_2$, in den Samen; das Aesciglyoxal als Aesculetin, $C_9H_6O_4$; die Aesciglyoxalsäure (verbunden mit Phloroglucin) als Gerbstoff der Rofskastanie; die Aesciglycolsäure ist das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Quercetin; die Aescioxalsäure entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf Aesculetin, wie auch das Aescorcin, $C_9H_6O_4 = C_7H_6(GOH)_2O_2$. Das mit dem Aesciglycol homologe Aescigenin findet sich, als Aescinsäure, Argyraescin und Aphrodaescin, in den Cotyledonen der Samen. Für das Aescigenin und diese letzteren Körper berechnet Er jetzt die nachstehenden einfacheren Formeln. Das Argyraescin, $C_{27}H_{42}O_{12}$ (bei 30°), zerfällt durch Säuren in wässriger Lösung in Zucker und Argyraescetin; mit Kali in propions. und aescins. Kali :



Die Aescinsäure, $C_{24}H_{40}O_{12}$, wird durch Säuren in Telaescin und Zucker, das Telaescin in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Aescigenin und Zucker zerlegt :



Das Aescigenin giebt bei der Behandlung mit Chloracetyl essigs. Aescigenin und Salzsäure; das Aphrodaescin, $C_{12}H_{22}O_{12}$, bei der Behandlung mit Kali butters. und aescins. Kali :



Bei der Einwirkung siedender Kalilauge auf Aesculetin

Aescigenin,
Calcicin und
Chinovin.

entsteht, neben Ameisensäure und Oxalsäure, die mit der Protocatechusäure isomere Aescioxalsäure, bisweilen auch Protocatechusäure. Die Anfangs rothe Lösung des Aesculetins in siedender höchst concentrirter Kalilauge färbt sich bald gelbroth und an den Rändern dunkelgrün, indem durch Luftzutritt wenig eines schwarzen, in Alkohol löslichen Körpers gebildet wird. Die mit Schwefelsäure übersättigte Masse giebt dann an Aether die oben erwähnten Säuren ab; der Aetherauszug hinterläßt eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche schwefels. Silber schon in der Kälte unter Abscheidung von spiegelndem Metall reducirt. Reiner erhält man die Aescioxalsäure durch mehrstündiges Erhitzen von Aesculetin mit Barytwasser in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, Ausfällen des Baryts zuerst mit Kohlensäure dann mittelst verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten des hellbraun gefärbten Filtrats im leeren Raum. Der hierbei bleibende klebrige Rückstand liefert nach wiederholtem Abpressen der braunen Mutterlauge, Lösen in wenig Wasser und Verdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure die reine Aescioxalsäure, $C_7H_6O_4 + H_2O$, als weißse, äußerst fein krystallinische Masse, die sich von der Protocatechusäure dadurch unterscheidet, daß die wässerige Lösung durch Eisenvitriol weder gefärbt noch gefällt, nach Zusatz von kohlen. Natron aber intensiv blau wird; mit Eisenchlorid entsteht eine rothbraune, durch kohlen. Natron purpurviolett werdende Färbung. — Die schon früher (1) beschriebene, beim Behandeln des Aesculetins mit zweifach-schweflgs. Natron in der Siedehitze entstehende Verbindung enthält nach Rochleder eine als *Paraesculetin* bezeichnete isomere Modification des Aesculetins. Es ist, aus der Verbindung mit schweflgs. Natron abgeschieden, ein schwer in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslicher und über Schwefel-

(1) Jahresber. f. 1863, 589 f.

säure in undeutlichen Krystallen anschliessender aldehydarter Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Im befeuchteten Zustande mit Ammoniakdämpfen in Berührung färbt er sich sogleich roth, dann schmutzig-violett und nach einigen Minuten entsteht eine azurblaue Flüssigkeit, die über Schwefelsäure unter Verlust des Ammoniaküberschusses wieder roth wird. Der hierbei aus dem Paraesculetin sich bildende, dem Orcein sehr ähnliche und deshalb *Aescorcein* genannte Körper hat nach der Analyse verschiedener Bleiverbindungen die Formel $C_9H_7NO_5$:

Aescigenin,
Calcein und
Chinovin.

Paraesculetin

Aescorcein



In Berührung mit heissem Wasser und Natriumamalgam löst sich das Aesculetin zu einer Flüssigkeit, die an der Luft augenblicklich roth wird und die zwei nicht näher untersuchte amorphe Körper enthält. Lässt man dagegen das Natriumamalgam in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf das in Wasser zertheilte Aesculetin einwirken, so bildet sich aus letzterem durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff *Aescorcin*, $C_9H_8O_4$. Dieses ist ein weißer pulveriger, in neutralen oder sauren Flüssigkeiten kaum löslicher Körper; in Alkalien löst es sich mit grüner, an der Luft roth werdender Farbe; in Berührung mit Ammoniak und Luft geht es sehr rasch in Aescorcein über und bei der trockenen Destillation zerfällt es fast ganz in Kohle und Wasser.

Nach A. Faust (1) enthalten die Wurzeln von *Acorus Calamus* ein stickstoffhaltiges Glucosid, das *Acorin*. Man erhält dasselbe, wenn man die ungeschälten Wurzeln wiederholt mit Wasser auskocht, den auf das Gewicht der Wurzeln verdampften Auszug mit dem gleichen Vol. Alkohol vermischt, das Filtrat mit Bleizucker und Bleiessig ausfällt und die von dem Niederschlag abfiltrirte, nach der Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff und des Weingeists durch Destillation auf ein kleines Volum

Acorin.

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXI, 214; Zeitschr. Chem. 1867, 730; Bull. soc. chim. [2] IX, 392.

concentrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann mit Aether schüttelt. Der Aether hinterläßt dann das (noch unreine) Acorin als nicht krystallisirbare, honiggelbe, weiche harzartige Masse von dem bitter aromatischen Geschmack der Wurzeln. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol und wird aus ersterem durch Benzol, aus letzterem durch Wasser gefällt; es reagirt in weingeistiger Lösung schwach alkalisch, löst sich schwierig aber vollständig in Salzsäure und wird in dieser Lösung durch Gerbsäure, Jodquecksilberkalium, Jodwasser und phosphormolybdäns. Natron gefällt; Gold- und Platinchlorid, so wie alkalische Kupferoxydlösung werden nach einiger Zeit reducirt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Barytwasser entsteht neben Zucker eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz.

Beziehungen
der
Gerbsäuren,
Glucoside
u. s. w.

H. Hlasiwetz (1) hat die in den Spaltungsproducten sich ausdrückenden Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze besprochen. Bezüglich der Gerbsäuren, deren Beziehungen zu einigen anderen im Pflanzenreiche verbreiteten Körpern sich aus der nachstehenden Uebersicht ergibt, läßt Hlasiwetz die Frage, ob sie wahre Glucoside sind, noch unentschieden, da sie nicht so leicht wie die ächten Glucoside zerfallen.

Es liefern :	als Spaltungsproducte	als Oxydationsproducte mit schmelzend. Kali
Eichengerbsäure	Zucker und Gallussäure	{ Pyrogallussäure und Kohlensäure
Granatgerbsäure	" " Ellagsäure	Gallussäure
Kaffeeegerbsäure	" " Kaffeesäure	{ Protocatechusäure und Essigsäure
Chinagerbsäure	" " Chinarothe	
Chinovagerbsäure	" " Chinovaroth	
Filixgerbsäure	" " Filixroth	
Ratanhiagerbsäure	" " Ratanhiaroth	{ Protocatechusäure und Phloroglucin *)
Quercitrin }	" " Quercetin	
Rutin }	" "	

*) Auch Maclurin, Luteolin, Scoparin, Catechin und Ratanhiaroth geben als Oxydationsproducte mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 575; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 290; Zeitschr. Chem. 1867, 483; Chem. Centr. 1867, 475, 481; Ann. ch. phys. [4] XIII, 483; Bull. soc. chim. [2] IX, 65.

Beziehungen
der
Gerbsäuren,
Glucoside
u. s. w.

Für die bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien Zucker oder zuckerartige Substanzen gebenden Verbindungen ergeben sich folgende Gruppen : I. *Glucoside*; sie geben bei der Spaltung durch verdünnte Mineralsäuren (oder Fermente) Glucose und zwar a) Glucose und das zweite Spaltungsproduct zu je 1 Mol. : Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin. b) Mehr als 1 Mol. Glucose : Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpethin. c) 1 Mol. Glucose und 2 Mol. anderer Körper : Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin (?). — II. *Phloroglucide*; die durch Spaltung mittelst ätzender Alkalien oder concentrirte Mineralsäuren entstehende Zuckerart ist Phloroglucin : Phloretin, Quecetrin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure. III. *Phloroglucoside*; sie geben Glucose und Phloroglucin, von denen die erstere durch verdünnte Mineralsäuren, das letztere aus dem resultirenden Phloroglucid durch Alkalien sich abspalten läßt : Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin. IV. *Gummiide*; sie liefern Glucose als Umwandlungsproduct und es gehören dahin vielleicht Gerbsäure und Kaffeesäure. V. *Mannide*; sie geben ein Derivat des Mannits als Spaltungsproduct : Chinovin, Kaffeegerbsäure (?). VI. *Stickstoffhaltige Glucoside* : Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin. — Bezüglich der weiteren, die Constitution des Phloroglucins, Morins, Maclurins und Quercitrins betreffenden Betrachtungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Boussingault (1) bestätigt in einer Fortsetzung der Pflanzen-chemie u. Pflanzenanalysen. Gesamtanalysen bei Pflanzen.
im Jahresber. f. 1865, 615 erwähnten Versuche, die schon
von den holländischen Chemikern Deiman, Paats, van

(1) Compt. rend. LXIV, 924, 988; Instit. 1867, 154; J. pharm. [4] VI, 174.

Gasumtausch
bei Pflanzen.

Troostwyck und Lauwerenburgh (1) gemachte Beobachtung über die für Pflanzen schädliche Wirkung des Quecksilberdampfs und über die diese Wirkung verhindernde Fähigkeit des Schwefels. Gesunde Pflanzen verlieren unter einer über Quecksilber stehenden lufthaltigen Glocke bei mittlerer Temperatur in wenigen Tagen ihre absterbenden Blätter, während dieselben Pflanzen, gerade so wie in reiner Luft, völlig gesund bleiben, wenn sich unter der Glocke neben dem Quecksilber etwas Schwefel befindet. Boussingault überzeugete sich durch eine Reihe sinnreicher Versuche, daß diese schützende Wirkung des Schwefels darauf beruht, daß aus den schon bei mittlerer Temperatur wenn auch nur in äußerst geringer Menge sich entwickelnden Dämpfen beider Körper Schwefelquecksilber entsteht.

Der vegetative Apparat der phanerogamen Wasserpflanzen ist seiner ganzen Länge nach von einem System unter sich verbundener Luftkanäle durchzogen, welche eine innere, von der Spitze der Blätter bis zu den Wurzeln sich ausdehnende Atmosphäre herstellen. Durch die Entwicklung junger Zweige, durch kleine Thiere, welche das Gewebe benagen, bilden sich an den Luftkanälen nach und nach an mehreren Stellen Oeffnungen nach Außen. van Tieghem (2) beobachtete nun, daß an einer solchen Wasserpflanze, der *Elodea canadensis* z. B., wenn man dieselbe unter kohlenensäurehaltigem Wasser dem Sonnenlicht aussetzt, schon nach wenigen Augenblicken aus den zufälligen Oeffnungen ein Strom von Gasblasen hervorbricht und sich mit ziemlicher Regelmäßigkeit während der ganzen Dauer der Wirkung des Sonnenlichts unterhält. Das sich entwickelnde Gas enthält etwa $\frac{1}{10}$ Stickstoff und $\frac{9}{10}$ Sauerstoff. Auf den unversehrten Blättern oder an einem anderen nicht durchlöcherten Punkt der Oberfläche der

(1) Ann. ch. phys. [1] XXII, 122. — (2) Compt. rend. LXV, 867; Bull. soc. chim. [2] X, 154.

Pflanze erscheint während der ganzen Zeit keine Gasblase; Gasaustausch bei Pflanzen. aller durch die grünen Zellen im Sonnenlicht gebildete Sauerstoff nimmt seinen Ausweg durch die Oeffnungen der Luftkanäle, gleichgültig ob diese am oberen oder am unteren Theil der Pflanze sich befinden. Das diffuse (an gelben und rothen Strahlen sehr arme) Licht bewirkt die Zersetzung der Kohlensäure nicht, bringt man aber die Pflanze, nachdem die Zersetzung der Kohlensäure durch directes Sonnenlicht eingeleitet ist, in diffuses Licht oder auch ins Dunkle, so dauert die Entwicklung des Sauerstoffs noch eine Zeitlang fort, obwohl im Dunkeln nicht so lange, als im diffusen Licht. Die lebendige Kraft des Sonnenlichts kann sich demnach in der lebenden Pflanze aufspeichern, um auch bei völliger Dunkelheit sich nach und nach durch Umwandlung in äquivalente chemische Arbeit zu erschöpfen. — G. Lechartier (1) gelangte bei ähnlichen Versuchen im Wesentlichen zu demselben Resultat bezüglich des Einflusses des diffusen Lichts auf die durch das Sonnenlicht eingeleitete Gasentwicklung. Er fand, daß die Wasserpflanzen nicht bloß durch die Blätter, sondern auch durch die Wurzeln und den Stengel Gas absorbiren, um es dann durch die Blätter auszuhauchen, und daß das (im Durchschnitt $\frac{1}{10}$ Sauerstoff und $\frac{9}{10}$ Stickstoff enthaltende) Gas bei einer Nymphaea im Stengel etwas reicher an Kohlensäure ist, als das im Blattstiel eingeschlossene.

J. Caillaetet (2) fand dagegen bei Versuchen über den Einfluß verschieden gefärbten Lichtes auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen, daß gerade die chemisch unwirksamsten rothen und gelben Strahlen diese Zersetzung am meisten begünstigen. In dem Licht, welches durch eine concentrirte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff fällt, büßen die Blätter ihre zersetzende Kraft

(1) Compt. rend. LXV, 1087; Bull. soc. chim. [2] X, 156. —

(2) Compt. rend. LXV, 322; J. pharm. [4] VI, 256; Zeitschr. Chem. 1867, 701; J. pr. Chem. CV, 61; Chem. Centr. 1868, 718; Phil. Mag. [2] XXXIV, 485.

Gasaustausch
bei Pflanzen.

ganz ein. Auch in grünem Licht, sei es durch ein grünes Glas oder durch eine gefärbte Lösung erzeugt, wird keine Kohlensäure zerlegt, vielmehr eher eine neue Menge gebildet; denn in einer Röhre, welche reine Luft und ein Blatt enthält und unter einer von der Sonne beschienenen grünen Glocke sich befindet, ist nach einigen Stunden fast so viel Kohlensäure enthalten als dasselbe Blatt in völliger Dunkelheit entwickelt haben würde.

El. Borscow (1) untersuchte die Wirkung des rothen und blauen Lichts auf das bewegliche Plasma der Brennpflanze von *Urtica urens*, so wie (2) die durch den rothen Lichtstrahl hervorgerufenen Veränderungen in den Chlorophyllbändern der *Spirogyren*. — Derselbe (3) fand ferner, daß reines Stickoxydul auf die assimilirenden wie nicht assimilirenden Organe der Pflanzen nicht schädlich wirkt. Die Blüthenorgane scheinen eine weit größere Menge Stickoxydul zu verbrauchen, als sie (in einem begrenzten Gasvolum) Kohlensäure ausgeben.

A. Famintzin (4) kommt durch Versuche über die Wirkung des Lichts und der Dunkelheit auf die Vertheilung der Chlorophyllkörner in den Blättern einer Mnium-Art zu dem Resultat, daß die Chlorophyllkörner in den Blattparenchymzellen dieser Pflanze bei normalen Verhältnissen eine ausschließlich durch das Licht bedingte periodische Wanderung zeigen, indem sie am Tage nur die obere und untere Fläche, in der Nacht dagegen die Seitenwände der Zellen bekleiden. Die Tagesstellung der Chlorophyllkörner wird nur durch die stärker brechbaren Strahlen des Lampenlichts hervorgerufen; gelbes Licht wirkt wie Dunkelheit. Die Wanderung der Chlorophyllkörner ist ganz unabhängig von der Stellung der Pflanze gegen den Horizont und geht an vertical stehenden wie an horizontal liegenden Pflanzen in gleicher Weise vor sich.

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 211. — (2) Ebendas. 239. — (3) Ebendas. 303; Chem. Centr. 1868, 1088. — (4) Petersb. Acad. Ber. XI, 180.

Derselbe (1) hat ferner Versuche über die Einwirkung des Lichts auf die Entwicklung der *Spirogyra orthospira* und, in Gemeinschaft mit J. Borodin (2), über transitorische Stärkebildung in der Birke angestellt.

E. Hallier (3) gelangt durch Versuche über den Einfluss der Schwerkraft, des Lichts und der Feuchtigkeit bei dem Keimproceß zu folgendem Ergebniss: 1) die Gravitation ist die richtende Kraft für die Spitze des Würzelchens, mithin bei freier Bewegung für das Würzelchen selbst, also für die Pfahlwurzel; 2) das Licht hat keinen richtenden Einfluss auf das Würzelchen von irgend meßbarer Gröfse; 3) zur Keimung ist allseitige Durchfeuchtung des Samens unerlässlich und nur deshalb ist seine Bedeckung nothwendig; 4) weder das zerstreute Licht noch die Sonnenstrahlen verhindern die Keimung.

Pflanzenent-
wicklung u.
Ernährung.

B. Corenwinder (4) kommt durch Studien über die Function der Wurzeln zu der Ueberzeugung dafs dieselben nicht die Fähigkeit haben, die Kohlensäure in dem Ackerboden zu absorbiren, oder dafs wenigstens die in das Wurzelgewebe eindringende Menge nicht als eine wesentliche Kohlenstoffquelle zu betrachten ist.

C. Lea (5) hat Versuche angestellt über den Einfluss verschiedener Substanzen auf den Keimungs- und Vegetationsproceß. Er fand, dafs Waizenkörner auf Wasser zum Keimen kamen, welches mit sehr kleinen Mengen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, zweifach-kohlens. Kali, kohlens. Natron, Ammoniak, Bromammonium, schwefl. Natron, chlors. Kali versetzt oder in welches ein Kupferzinkpaar gebracht war. Am wenigsten schädlich für den Keimungsproceß zeigte sich zweifach-kohlens. Kali, schwefl. und kohlens. Natron. Auf einer Lösung von Zucker oder Glycerin keimten die Samen wie auf reinem

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XII, 97. — (2) Ebendas. 113. — (3) Landwirthsch. Versuchstat. VIII, 463. — (4) Compt. rend. LXV, 781. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIII, 197; Chem. Centr. 1867, 688.

Pflanzenent-
wicklung u.
Ernährung.

Wasser, auf Gummi kamen weniger Körner zum Keimen, aber die Pflänzchen wurden höher; auf Citronensäure oder übermangans. Kali blieben dieselben klein und setzten keine Wurzeln an.

A. Leydhecker (1) kommt durch einen Vegetationsversuch über die physiologische Bedeutung des Chlors in der Buchweizenpflanze zu demselben Resultat wie früher Nobbe und Siegert (2), daß nämlich ohne Chlor keine vollkommene Entwicklung der genannten Pflanze eintritt. Die größte Menge an keimfähigen Samen wurde mit Chlorkalium erzielt; bedeutend geringer war die Wirkung von Chlornatrium und noch geringer die von Chlormagnesium. Fr. Nobbe (3) bemerkt hierzu, daß, als Ergebniss mikroskopischer Analyse, zwar nicht die Bildung, wohl aber die Ueberführung des Stärkmehls in die Fruchtorgeane durch die Chlorverbindungen beeinflusst sei.

Einer von E. Wolff (4) ausgeführten Untersuchung über Vegetation in wässerigen Lösungen der Nährstoffe können wir nur das allgemeine Resultat entnehmen, daß eine Nährstofflösung mit vorherrschendem Gehalt an salpeters. Salzen unter sonst gleichen äußeren Verhältnissen der Entwicklung von Hafer, Mais, Zwergbohnen und Klee günstiger ist, als etwa derselbe Gehalt der Lösung an Chlorverbindungen.

Birner und Lucanus (5) fanden durch eine größere Zahl von Wasserculturversuchen, daß sich mittelst der Knop'schen Nährstofflösung (6) bei angemessener Concentration (am Besten bei $\frac{1}{1000}$ Salzgehalt) gesunde und normal entwickelte Haferpflanzen erziehen lassen. Fehlt in der Lösung einer der Bestandtheile, so ist ein gedeihliches Wachsthum nicht möglich; gesteigerte Zufuhr von Kali und Salpetersäure wirkt förderlich auf die Halm- und

(1) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 177. — (2) Jahresber. f. 1863, 606; f. 1865, 622. — (3) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 187. — (4) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 189. — (5) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 128. — (6) Jahresber. f. 1865, 622.

Blattbildung, ist aber nicht von Einfluss auf den Körnerertrag. Die relativen gegenseitigen Verhältnisse der Nährstoffe können weit auseinander gehen, ehe Störungen im Lebensprocesse der Haferpflanze zu beobachten sind; das Kali kann hierbei nicht durch Natron, Cäsium- oder Rubidiumoxyd, die Salpetersäure (als Stickstoffquelle) nicht durch Ammoniak, Propylamin oder Harnstoff ersetzt werden. Die Kieselsäure bedingt nicht die Festigkeit der Halme und ist so wenig wie Natron oder Chlor ein nothwendiger Nährstoff. Natron als schwefels. Salz und Chlor als Chlorkalium steigerten zwar den Ernteertrag an Körnern und Stroh, als Chlornatrium zeigten sie sich dagegen nur der Halm- und Blattbildung günstig, so daß dem Chlor ein specifischer Einfluss auf die Körnerbildung nicht zukommt. Salpetrigs. und schwefligs. Salze wirken schädlich, phosphors. Eisenoxydul scheint das Wachsthum der Haferpflanze zu begünstigen.

Pflanzenent-
wickelung u.
Ernährung.

F. r. Nobbe (1) überzeugte sich durch Versuche mit in Nährstofflösungen von verschiedener Concentration vegetirendem Buchweizen, daß ein Gesamtgehalt der äußeren Lösung von etwa 1 pro Mille die Bedingungen vereint, unter welchen die organische Leistung der Pflanze in wässerigen Lösungen die höchsten Werthe liefert, vorausgesetzt, daß in der Lösung sämtliche Nährstoffe vertreten sind.

A. Beyer (2) ermittelte in einer Arbeit über die Keimung der Lupine die organischen und unorganischen Bestandtheile sowohl des ungekeimten Samens wie auch der Pflanzen während verschiedener Perioden der Keimung in ausgeglühtem und mit concentrirter Salzsäure ausgekochtem Sand. Die erste Periode bezeichnet den Fortschritt der Keimung bis zur Zeit, wo die Cotyledonen die

(1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. VIII, 337. — (2) Arch. Pharm.
[2] CXXXI, 201.

Pflanzen-
entwicklung u.
Ernährung.

Samenschale noch nicht gesprengt und Wurzel und hypocotyles Glied 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll erreicht haben; in der zweiten Periode sind die Cotyledonen sämmtlich über die Erde emporgetreten, haben die Schale zwar noch nicht abgeworfen aber zersprengt und fangen an sich grün zu färben. Die Samenschale wurde auch bei den ausgekeimten Samen durch kurzes Einweichen in Wasser und Abziehen entfernt und bei der Analyse nicht berücksichtigt. Die nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung in Grm. von 1000 Stück der bei 100° getrockneten Samen und Pflanzen:

	Ungekeimter Same	Pflanzen der	
		ersten Periode	zweiten Periode
Fettes Oel	4,832	4,603	3,439
Mineralstoffe	3,384	3,498	3,633
Eiweißkörper	49,075	46,281	43,097
Asparagin	—	0,746	2,612
In Wasser lösliche Kohlenhydrate	24,040	17,091	15,698
In Wasser unlösliche Kohlenhydrate	8,869	7,715	9,257
Absolut. Stickstoffgehalt	7,852	7,562	7,448
In Wasser lösl. Eiweißkörper	8,741	15,145	17,891.

100 Th. Asche enthielten A vom ungekeimten Samen mit Schale; B vom ganzen Keim:

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	PO ₅	SO ₃	Cl	SiO ₂
A	28,127	Spur	8,631	11,330	2,047	42,569	3,023	0,418	0,559
B	36,768	2,350	4,246	5,049	1,590	32,437	5,785	1,797	0,311.

E. Heiden (1) analysirte die Asche von aus Ostpreußen stammenden Lupinen mit nachstehendem Resultat in 100 Th.: A für blaue (Aschenmenge = 2,945 pC. bei 12,8 pC. Wasser); B für gelbe Lupinen (Aschenmenge 3,679 pC. bei 12,9 pC. Wasser):

	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	PO ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
A	0,73	9,87	10,91	31,90	0,81	39,04	5,58	0,59	0,34
B	0,61	8,19	12,68	29,49	0,29	44,29	4,34	0,12	Spur.

(1) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 455.

R. Frühling und H. Grouven (1) haben an mehreren landwirthschaftlichen Culturpflanzen während der verschiedenen Wachstumsperioden Bestimmungen des Gehalts an Salpetersäure und Stickstoff ausgeführt.

Nach Versuchen von A. Vogel j. (2) über die Aufnahme der Kieselerde durch Vegetabilien erzeugt die Kieselung bei Cerealien einen Mehrertrag von Stroh (nicht von Körnern) und ebenso wird dadurch die Tena- cität des auf solchem Boden gezogenen Haferstrohs erhöht.

Velter (3) zeigt, daß das Umfallen des Getreides nicht durch einen Mangel an Kieselsäure, sondern dadurch bedingt ist, daß die Holzsubstanz des unteren Theils des Stengels durch ungenügenden Zutritt von Luft und Licht vergeilt und unvollständig entwickelt ist.

E. Peligot (4) fand nach dem im analytischen Theil dieses Berichts angegebenen Verfahren, daß das Natron in den meisten Pflanzenaschen fehlt. Es erwiesen sich als natronfrei: Waizen und Hafer (Körner und Stroh), Kartoffeln (Knollen und Stengel), Eiche und Weißbuche (Holz), Tabak, Maulbeerbaum, Päonie, Ricinus (Blätter), Bohnen, Weinranken, Parietaria, Gypsophila pubescens, Chenopodium Quinoa, Spinat und Pastinak. Diese letztere Pflanze wuchs neben anderen, meist den Familien der Atripliceen und Chenopodeen angehörenden Pflanzen, welche mehr oder weniger Natron enthielten. In der Asche nachstehender Pflanzen wurde Natron (hauptsächlich als Chlornatrium) gefunden, aber bei vorwaltendem Kali: Runkelrübe (Blätter und Wurzeln), Melde, Atriplex hastata, Chenopodium murale, Mercurialis annua, Zostera und Fucus. — Peligot

Aschenbe-
standtheile
der Pflanzen.

(1) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 471; IX, 9, 150; bezüglich des analyt. Theils auch Zeitschr. anal. Chem. VI, 473. — (2) N. Rep. Pharm. XVI, 105. — (3) Compt. rend. LXIV, 1082. — (4) Ann. ch. phys. [4] XII, 430; Compt. rend. LXV, 729; Instit. 1867, 357; J. pharm. [4] VII, 187; Bull. soc. chim. [2] IX, 402.

Aschenbestandtheile
der Pflanzen.

vermuthet, es sei die Beständigkeit des Chlornatriums und seine geringe Neigung zur Bildung von Doppelverbindungen, welche die negative Rolle desselben im Pflanzenleben bedinge.

Nach F. C. Calvert (1) läßt sich der Baumwolle so wie auch den Samen verschiedener Pflanzen die meiste, wenn nicht alle Phosphorsäure, welche als Salz darin enthalten ist, durch Behandeln mit destillirtem Wasser entziehen. Verschiedene sorgfältig von den Samen getrennte Baumwollsorten lieferten so durch Erschöpfen mit Wasser die nachstehenden, als phosphors. Magnesia in Lösung gegangenen Mengen von Phosphorsäure in 100 Th. :

					Cartha-		
Baumwolle von Aegypten	Orleans	Bengal	Surat	gena	Macao	Cypren	
Phosphorsäure	0,055	0,049	0,055	0,027	0,035	0,050	0,050.

In der Asche der mit Wasser ausgezogenen Baumwolle fanden sich nur noch Spuren von Phosphorsäure. Auch in dem wässerigen Auszug von Weizenkörnern, Bohnen, Walnüssen und Haselnüssen fand sich eine beträchtliche Menge von phosphors. Magnesia.

Säure- und
Zuckergehalt
von Früchten.

A. Dupré (2) hat einige Versuche angestellt über die Aenderungen, welche in reifenden Trauben in dem Verhältniß von Säure und Zucker eintreten. Es ergab sich bei beträchtlicher Zunahme des Zuckers keine wesentliche Aenderung in dem Säuregehalt, was nicht dafür spricht, daß Zucker aus der Säure gebildet wird, sondern eher dafür, daß die letztere die Zuckerbildung aus anderen Bestandtheilen des Traubensafts bedingt.

F. Sestini (3) bestimmte bei verschiedenen trockenen Früchten den Gehalt an Wasser, Zucker (Glucose) und Säure. Die für letztere gegebenen Zahlen sind das Vol.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 303; Compt. rend. LXV, 1150; Bull. soc. chim. [2] X, 174; Zeitschr. Chem. 1867, 539; J. pr. Chem. CI, 441; Chem. Centr. 1867, 831. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 378. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 236; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVII, 572.

einer (im Liter 20 Grm. Natron enthaltenden) Normallösung in CC., welche von 100 Grm. der Früchte neutralisirt wurden. Es enthalten danach :

	Wasser	Glucose	Säure
	pC.	pC.	CC.
Gewöhnliche trockene Feigen	34,38	42,00	10,5
Feigen à pièce	40,36	45,50	5,2
Marseiller Feigen	32,67	48,35	5,3
Datteln (ohne Kern)	39,18	43,40	2,8
Trauben von Corinth	34,64	53,97	36,3
Trockene Trauben (Zibibbo)	37,83	54,08	17,3
Trockene Birnen *) von Forli	32,86	23,93	15,4
Schwarze Marseiller Pflaumen	31,95	23,28	35,9
Weisse italienische Pflaumen	33,09	31,95	56,2.

*) Die Birnen werden, damit sie sich besser conserviren, vor dem Trocknen in siedendes Wasser getaucht, daher der geringe Zuckergehalt.

H. Allemann (1) fand in dem fetten Oel des Mais, welches sich bei der Verwendung der Körner zur Alkoholvergewinnung während der Gährung der Maische abscheidet, Oelsäure, Stearin- und Palmitinsäure als mit Glycerin verbundene Säuren.

Fettes Oel
des Mais.

Eine in Italien auf den Feigenbäumen lebende Cochenille-Art (*Coccus caricae* Fabr., *Columnnea testudiformis* T. Tozzeti) enthält nach F. Sestini (2) ein Wachs, welches sich von dem Bienenwachs nur durch das Verhältniß der Bestandtheile unterscheidet. Aether entzieht dem Insect etwa 65 pC. des Wachses, welches rothbraun ist, bei 51 bis 52° schmilzt, sich nur theilweise in Alkohol löst und 51,3 pC. Cerolein, 12,7 pC. Cerotinsäure und 35,2 pC. Myricin, neben einer sehr kleinen Menge Buttersäure und Valeriansäure enthält. Das unter siedendem Wasser aus der Cochenille ausgepresste, etwa 59 pC. betragende Wachs ist nach dem Umschmelzen grau und schmilzt bei 57°; nach der Entfernung des meisten Ceroleins durch Alkohol

Cochenille-
Wachs.

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 185; Chem. Centr. 1867, 1024.

— (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 482; Compt. rend. LXV, 246; Chem. Centr. 1867, 847.

schmilzt es bei 62 bis 63° und gleicht entfärbt dem gewöhnlichen Wachs.

Obrégain.

Dauzats (1) machte eine kurze Mittheilung über eine in ihren Eigenschaften zwischen den Fetten und Harzen stehende Substanz, welche sich in Mexico auf den Zweigen der *Alcea rosea* L. (*passé-rose*) findet. Diese durch den Stich eines Insects entstehende, von den Mexicanern *Obrégain* genannte Substanz löst sich kaum in Alkohol, leicht in Aether, Terpentinöl und Chloroform und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als farb- und geruchlose, terpentinartige, durch Alkalien verseifbare Masse.

Akang-Gift.

Die im westlichen Afrika unter dem Namen *Akazga* bekannten, mehrere Fuß langen Stengel einer wahrscheinlich zur Familie der Loganiaceen gehörenden Pflanze enthalten in der Rinde, nach Th. R. Fraser (2), eine kristallisirbare, in Wasser sehr schwer lösliche, bitter schmeckende und giftige organische Base, von ähnlicher physiologischer Wirkung wie die der Krähenaugen.

Mutterkorn.
(Ergotin.)

T. Manassewitz (3) theilt eine Analyse der von Wenzell (4) als Bestandtheil des Mutterkorns aufgefundenen und als *Ergotin* bezeichneten Base mit. Er erhielt dieselbe durch Fällung des wässerigen Auszugs des Mutterkorns mit Bleizucker, des entbleiten Filtrats mit Quecksilberchlorid und der vom Quecksilberniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit mit Phosphormolybdänsäure. Die durch Digestion mit kohleus. Baryt und Wasser aus der Phosphormolybdänsäureverbindung abgeschiedene Base bleibt beim Verdampfen als firnifsartiges, schwarzbraunes, in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether und Chloroform lösliches Pulver, welches mit Säuren zerfließliche amorphe Salze bildet. Aus der Analyse dieses schwarzbraunen Pulvers berechnet Manassewitz die Formel $C_{50}H_{52}N_2O_3$.

(1) J. pharm. [4] V, 174. — (2) Chem. News XVI, 203; J. pr. Chem. CIV, 41; N. Rept. Pharm. XVII, 367. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 387; Zeitschr. Chem. 1868, 154. — (4) Jahresber. f. 1865, 634.

H. Reinsch (1) hat weitere Angaben gemacht über die Form, in welcher der von Ihm Carviolin genannte, in allen Brassica-Arten enthaltene Körper (2) beim Ausscheiden aus der wässerigen Lösung unter dem Mikroskop erscheint. Carviolin.

M. Kubly (3) hat eine Untersuchung über die Bestandtheile der Rhabarberwurzel ausgeführt, welcher wir das Folgende entnehmen. Der in Alkohol lösliche Theil des wässerigen Auszugs der Wurzel enthält : 1) *Rheumgerbsäure*, $C_{52}H_{36}O_{18}$, welche (neben Phäoretin) durch essigs. Blei gefällt und nach der Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff mit Wasser ausgezogen wird. Sie bildet ein gelbbraunes, nicht in Aether aber in Weingeist und Wasser lösliches Pulver; die braune, sauer reagirende wässrige Lösung fällt organische Basen weiß, Eisenoxysalze schwarzgrün, essigs. Blei und Eisenoxydulsalze weißgrau, aber nicht Brechweinstein. Der Bleiniederschlag entspricht der Formel $C_{52}H_{36}O_{18} + 4PbO$. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt die Rheumgerbsäure in gährungsfähigen Zucker und in rothbraune amorphe *Rheumsäure*, $C_{40}H_{16}O_{18}$, welche sich gegen Reagentien ähnlich wie die Rheumgerbsäure verhält. — 2) *Phäoretin*, $C_{32}H_{16}O_{14}$, welches dem bei der Darstellung der Rheumgerbsäure erhaltenen Schwefelblei durch heißen Alkohol entzogen werden kann; es hat im Wesentlichen die von Schlofsberger und Döpping angegebenen Eigenschaften. — Wird die von dem rheumgerbs. Blei abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuß befreit, so lassen sich dem resultirenden Schwefelblei durch Wasser viel Zucker und dann durch Alkohol die nachstehenden Körper Rhabarber.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 197; Chem. Centr. 1867, 1056. —
 (2) Jahresber. f. 1866, 705. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 603;
 Arch. Pharm. [2] CXXXIV, 7; N. Rep. Pharm. XVII, 214; Vierteljahrschrift pr. Pharm. XVII, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 308; Bull. soc. chim. [2] X, 293.

entziehen : 3) eine indifferente, in Prismen krystallisirende Verbindung, $C_{10}H_4O_4$, welche sich nicht in Aether und nur schwer in heißem Alkohol oder Wasser löst und durch essigs. Blei gefällt wird. 4) Ein als *Chrysophan* bezeichneter orangerother Bitterstoff, $C_{33}H_{18}O_{16}$, welcher sich nicht in Aether, aber in Wasser und Weingeist löst und durch Säuren unter Bildung von Zucker und flockiger *Chrysophansäure*, $C_{20}H_8O_6$, zerlegt wird.

*Helianthus
tuberosus.*

Der Saft der im September geernteten Knollen von *Helianthus tuberosus* ist nach Dubrunfaut (1) stark linksdrehend und erleidet mit Bierhefe nur eine unvollständige alkoholische Gährung. Sich selbst überlassen gerinnt er zu einer käsigen Masse unter Abscheidung von Inulin. Der hiervon getrennte Saft läßt auf Zusatz von Alkohol eine weitere Menge von Inulin fallen. Nach der Abscheidung des Inulins ist derselbe optisch inactiv und gährt mittelst Bierhefe ohne optisch activ zu werden. — Die nämlichen Knollen geben im März oder April einen rechtsdrehenden Saft, der kein Inulin enthält und bei der Gährung eine reichliche Menge Alkohol liefert. Nach dem Verdampfen giebt er auf Zusatz von Alkohol einen gummiartigen Niederschlag, dessen wässerige Lösung optisch inactiv ist und ohne Aenderung dieser Eigenschaft gährt (2). Die von diesem gummiartigen Körper getrennte alkoholische Lösung wirkt rechtsdrehend und erleidet durch Säuren oder Hefe dieselbe Umwandlung wie der Rohrzucker, indem Invertzucker von mit der Temperatur wechselndem Drehungsvermögen entsteht. Beim Verdunsten liefert die alkoholische Lösung einen Syrup, aus dem erst durch Behandlung mit Baryt und Zersetzung des unlöslichen Barytsaccharats mit Kohlensäure krystallisirbarer Rohrzucker erhalten wird. Aus den im September gesammelten Knollen läßt sich nach diesem

(1) Compt. rend. LXIV, 764; Bull. soc. chim. [2] VIII, 300; J. pharm. [4] V, 441; Zeitschr. Chem. 1867, 306; N. Rep. Pharm. XVI, 699; Chem. Centr. 1868, 608. — (2) Vgl. S. 741 dieses Berichts.

Verfahren weder Zucker noch ein Saccharat gewinnen. Dubrunfaut nimmt hiernach an, daß das während der ersten Vegetationsperiode gebildete Inulin sich später in krystallisirten Rohrzucker und in eine nicht krystallisirbare optisch unwirksame Zuckerart umwandle.

C. G. Wittstein (1) theilte Analysen der Asche der *Syringa vulgaris* mit. A. Blätter der Varietät mit weißen Blüten; Aschengehalt nach dem Trocknen bei $110^{\circ} = 4,389$ pC., untersucht von J. v. Pochwissneff; B. Blätter der Varietät mit violetten Blüten; Aschengehalt bei $110^{\circ} = 4,922$ pC.; C. weiße Blüten (ohne Kelch); Aschengehalt bei $110^{\circ} = 5,76$ pC.; D. violette Blüten (ohne Kelch); Aschengehalt bei $110^{\circ} = 4,286$ pC.; analysirt von J. K. Fischer:

	A	B	C	D
NaCl	3,100	0,543	3,247	0,108
KCl	—	—	—	1,564
KO	25,048	23,347	37,109	39,020
NaO	12,381	12,500	3,963	—
CaO	16,344	14,755	6,511	6,688
MgO	7,601	6,255	4,372	5,648
Al ₂ O ₃	0,195	0,188	0,135	0,240
Fe ₂ O ₃	0,360	2,089	0,446	0,424
MnO	—	0,481	—	0,119
SO ₂	0,613	2,719	3,648	3,281
PO ₅	10,233	25,352	18,591	27,355
SiO ₂	2,865	6,100	3,093	3,848
CO ₂	21,050	5,310	18,567	11,428
Summe	99,790	99,589	99,682	99,723.

Hugo Schulz (2) analysirte die Wurzeln und Blätter der Cichorienpflanze und fand A für die Wurzeln, B für die Blätter:

	Wassergehalt	Org. Subst.	Asche
A	77,492	21,804	0,704
B	87,322	11,275	1,403.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 81. — (2) Aus der Zeitschr. des Vereins für Rübensuckerindustrie im Zollverein 1866 483, in Zeitschr. Chem. 1867, 59.

Die Asche enthält :

	KO	NaO	MgO	CaO	PO ₅	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	KCl	NaCl
A	0,263	0,095	0,027	0,039	0,090	0,046	0,025	0,013	—	0,095
B	0,297	0,076	0,025	0,286	0,084	0,116	0,049	0,028	0,022	0,395.

Atriplex hortensis.

Die Gartenmelde (*Atriplex hortensis*) enthält nach Reinsch (1) eine reichliche Menge von oxals. Natron.

Salicylige
Säure in
Pappel-
zweigen.

E. W. Davy (2) beobachtete, daß die Zweige verschiedener Pappelarten beim Liegen an der Luft den Geruch der *Spiraea Ulmaria* annahmen und dann auch ein Destillat lieferten, welches salicylige Säure enthielt.

Ilex paraguayensis.

A. Strauch (3) fand bei einer Untersuchung des Paraguay-Thee's (*Ilex paraguayensis*) in 100 Th. :

Caffeïn	0,450	Cellulose	22,148
Aether. Oel . . .	Spur	Apothema	8,640
Kaffeeegerbsäure .	20,880	Salze	8,896
Gummi	2,830	Sand	1,342
Harz *)	5,902	Wasser	8,100
Amylum	1,200	Extractivstoffe **)	15,251.
Proteinstoffe . . .	9,361	**) Nicht bestimmt.	

*) Mit Chlorophyll und Wachs.

Die Asche enthielt (nach Abzug des Sandes) :

Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	CaO	MgO	KO	NaO	SiO ₂	SO ₃	PO ₅	HCl	Summe
1,057	4,530	23,516	14,822	26,839	7,572	7,853	9,492	4,814	Spur	99,993.

Das Caffeïn schmilzt nach Strauch bei 224 bis 228°, sublimirt bei 177°, und löst sich in 58 Th. Wasser von 20°, in 9,5 Th. Wasser von 100°, in 21 Th. Alkohol, 545 Th. Aether und 9 Th. Chloroform bei 20°.

Sericographis Mohitli.

O. Desaga (4) hat über den von Thomas (5) aus der *Sericographis Mohitli* dargestellten Farbstoff ebenfalls einige Angaben gemacht.

Fluoresci-
rende Sub-
stanz des
Kubaholzes.

Das Kubaholz (beste Sorte Gelbholz, von *Morus tinctoria*) enthält nach F. Goppelsröder (6) eine Substanz, welche dieselbe Fluorescenz zeigt, wie sie von Hlasiwetz

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 287. — (2) Laborat. 1867, 861; Zeitschr. Chem. 1867, 734. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 167. (4) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 82. — (5) Jahresber. f. 1866, 655. — (6) Pogg. Ann. CXXXI, 464; J. pr. Chem. Cl, 406; Zeitschr. Chem. 1868, 154; Bull. soc. chim. [2] IX, 74.

und Pfaundler (1) am Isomorphin wahrgenommen wurde. Der alkoholische Auszug des wässerigen Kubaholzextracts ist im durchscheinenden Licht dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Nach starker Verdünnung mit Alkohol bewirkt Alaun oder ein anderes Thonerdesalz eine der des Uranglases ähnliche Fluorescenz, welche durch einen Ueberschuß von Alkali oder Salzsäure verschwindet, durch genaues Neutralisiren aber wieder zum Vorschein kommt. Der mit Aether, Amyl- oder Methylalkohol bereitete Auszug des Extracts verhält sich ähnlich.

Diakonow (2) fand bei einer Prüfung der Angaben Schwarzenbach's (3) über die Platincyanverbindungen der Eiweißkörper, daß die Niederschläge, welche durch Kaliumplatincyanür in den angesäuerten Lösungen von Syntonin, Albumin oder Casein hervorgebracht werden, keinen constanten, sondern mit der Dauer des Auswaschens abnehmenden Platingehalt ergeben und daß sie somit zur Ermittlung des Atomgewichts der Eiweißkörper nicht verwendbar sind. Für gewisse Fälle könnte das Kaliumplatincyanür dagegen als Reagens oder Trennungsmittel benutzt werden, sofern es in nicht sauren oder nur schwach angesäuerten Lösungen der löslichen Eiweißkörper, wie Eier- und Serumalbumin, keine Niederschläge erzeugt, wohl aber in den sauren Lösungen der unlöslichen, wie Syntonin, fibrinoplastische Substanz u. s. w. In angesäuertem menschlichem Harn, wie auch in den sauren Lösungen von Tyrosin, Leucin, Kreatin, Cystin, Taurin, Glycocoll, Alanin und

Protein-
stoffe und
Verwand-
tes.
Eiweiß-
körper.

(1) Jahresber. f. 1864, 558. — (2) Med.-chem. Unters. I, 228; Zeitschr. Chem. 1868, 87; Zeitschr. anal. Chem. VII, 278; Chem. Centr. 1867, 856; Bull. soc. chim. [2] X, 58. — (3) Jahresber. f. 1865, 642.

Eiweiss-
körper.

Cholin bewirkt das Kaliumplatinocyanür ebenfalls keine Fällung.

Schwarzenbach (1) hat indessen weitere Versuche über den Platingehalt der mittelst Kaliumplatinocyanür in verschiedenen Eiweisskörpern (Vitellin, Globulin, Syntonin und Fibrin) entstehenden Niederschläge mitgetheilt, bezüglich deren Resultate wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

E. Brücke (2) fand, daß die Borsäure in ihrer Wirkung auf Eiweisskörper grose Aehnlichkeit mit der Kohlensäure, aber nicht mit den übrigen in dieser Richtung untersuchten Säuren zeigt. Eine zweiprocentige Lösung von Borsäure verhindert die Gerinnung des Blutes nicht, coagulirt auch nicht die Milch und bildet aus Eiweiss kein Syntonin. Mit Borax läßt sich dagegen, ähnlich wie durch kohlens. Natron, gewöhnliches Eiweiss in fällbares umwandeln.

Albumin.

R. Theile (3) analysirte Albumin, welches in nachstehender Weise dargestellt war. Das Weisse von 16 Eiern wurde mit Wasser stark verdünnt, die klar überstehende Flüssigkeit möglichst rasch filtrirt und das Filtrat so lange mit absolutem Alkohol vermischt, als noch eine Fällung erfolgte. Das abfiltrirte flockige Product wurde, zur Entziehung von Fett, Farbstoff und Wasser, wiederholt mit absolutem Aether behandelt und dann bei 40 bis 50° in einem trockenen Luftstrom, schliesslich durch längeres Stehen über Chlorcalcium getrocknet. 16 Eier lieferten so etwa 20 Grm. sprödes, durchscheinendes, in Wasser lösliches Albumin. Es verliert beim Erhitzen bis auf 130°

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 62; Zeitschr. Chem. 1863, 27; J. pr. Chem. CIII, 57; Zeitschr. anal. Chem. VII, 277; Chem. Centr. 1867, 862; Bull. soc. chim. [2] X, 57. — (2) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 881; Wien. acad. Anz. 1867, 125; Zeitschr. Chem. 1867, 539; Zeitschr. anal. Chem. VI, 454; Chem. Centr. 1867, 999; Bull. soc. chim. [2] VIII, 448; Instit. 1867, 336. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. III, 147; Zeitschr. Chem. 1868, 125; Chem. Centr. 1867, 296, 305; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 197; Bull. soc. chim. [2] X, 153.

Albumin.

12,76 pC. Wasser, ohne merkliche Zersetzung. Aus der Analyse, bezüglich deren Einzelheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, berechnet Theile die nachstehende Zusammensetzung: A für das über Chlorcalcium getrocknete Albumin; B für das reine, wasser- und aschenfrei gedachte Albumin; C theoretische Procente, nach der aus B berechneten Formel $C_{74}H_{124}N_{17}SO_{25}$.

	G	H	N	S	O	Asche	Wasser
A	45,85	7,80	12,10	1,64	—	2,80	12,76
B	53,98	7,51	14,24	1,93	22,34	—	—
C	53,82	7,51	14,42	1,93	22,34	—	—

Bezüglich des Wassergehalts nimmt Theile an, daß derselbe mindestens 2 Mol. betrage, von welchen 1 Mol. bei 100°, das andere aber bei 130° entweiche. Die im Mittel 2,3 pC. betragende Asche des Albumins enthält, nach Abzug von 18,77 pC. Kohle (die indessen in der oben unter A gegebenen Zahl nicht abgezogen ist!):

	SiO ₂	NaCl	NaO, CO ₂	CaO, SO ₃	CaO, CO ₂	Fe ₂ O ₃ , PO ₅	Al ₂ O ₃ , PO ₅	3CaO, PO ₅	MgO	X*)	Summe
	8,22	2,17	27,94	12,21	6,84	10,10	15,04	10,94	8,48	2,68	99,62

*) In Salzsäure Unlösliches.

Theile macht ferner noch Angaben über die beim längeren Stehen einer Lösung von Vitellin (dem in Aether und Alkohol löslichen Theil des Eidotters) in concentrirter Kalilauge sich bildenden Producte. Es sind dieß, außer Leucin und Tyrosin, braune, extractartige, in Alkohol theils lösliche theils unlösliche Körper, die nicht völlig rein erhalten wurden und deren mitgetheilte Zusammensetzung deshalb keinen Werth hat.

Derselbe Chemiker (1) hat ferner eine Reihe von Versuchen angestellt über die Menge von Ammoniak, welche sich bei der Destillation von thierischem oder pflanzlichem Eiweiß mit einer alkoholischen Kalilösung oder Barytwasser entwickelt. Es ergab sich hierbei, daß annähernd ein Drit-

(1) Aus der Zeitschr. f. deutsche Landwirthe XVII, 302 in Chem. Centr. 1867, 387.

theil des gesammten Stickstoffs in der Form von Ammoniak austritt, und zwar entwickelt sich davon ein Theil gleich anfänglich, der andere erst bei länger dauernder Einwirkung des Alkali's.

Vitellin und
Ichthin.

F. Hoppe-Seyler (1) hat zur Aufklärung der aus den S. 776 angeführten Analysen des Eidotters sich ergebenden Thatsache, daß in dem Alkoholextract ein Körper enthalten sein müsse, der mehr Phosphor als das Protagon enthält, Versuche angestellt. Der in Aether unlösliche Theil des Dotters bildet eine weißliche, breiig-flockige Masse, die nicht von Wasser, wohl aber von Kochsalzlösung zu einer klar filtrirenden Flüssigkeit aufgenommen wird. Durch Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung wird nichts ausgeschieden, durch einen großen Ueberschuß von Wasser und einige Tropfen verdünnter Essigsäure wird dagegen die gelöste Substanz wieder gefällt. Eine derartige concentrirte Lösung stellt der Caviar dar, wie er eingesalzen in den Handel kommt, nur sind hier natürlich Fette, Eihüllen und Farbstoffe auch zugegen. Reibt man Caviar mit etwas Kochsalzlösung zusammen und filtrirt, so erhält man eine von etwas Fett und Farbstoff zuerst getrübte, später klare gelbliche Lösung, die auf Zusatz von Wasser viel leichter noch gefällt wird, als die Dottermasse des Hühnerei's. Behandelt man nun die durch Wasser gefällten Substanzen mit Alkohol bei 30 bis 40° und filtrirt warm, so erhält man beim Verdunsten des Alkoholauszugs einen dem Protagon sehr ähnlichen, in Wasser quellenden, durch Chlornatrium aus der gequollenen Masse ausfällbaren, aber stets weichen und ölige Tropfen bildenden Körper, der in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten der warm gesättigten alkoholischen Lösung unter 0° in Gruppen feiner seideglänzender Nadeln sich ausscheidet.

(1) Med.-chem. Unters. I, 215; Zeitschr. Chem. 1868, 36; Chem. Centr. 1868, 136.

Auch durch wasserhaltigen Aether lassen sich aus der gesättigten alkoholischen Lösung krystallinische Kugeln ausscheiden. Der Caviar verhält sich in den angegebenen Reactionen wie das Dotter des Hühnerei's. Der in Alkohol unlösliche Theil des Dotters besteht aus Salzen und Eiweißstoffen, welche letztere jetzt in Kochsalzlösung unlöslich, also coagulirt sind. Sie sind identisch mit dem Vitellin und enthalten im Mittel 0,75 pC. Schwefel; Phosphor ist nur dann darin nachweisbar, wenn die Substanz nicht hinreichend mit warmem Alkohol ausgezogen ist. Bezüglich der Frage, ob der bisher als Vitellin bezeichnete Eiweißstoff als solcher neben dem in Alkohol löslichen Körper enthalten ist, oder ob beide mit einander verbunden sind und durch die Behandlung mit Alkohol erst getrennt werden, spricht sich Hoppe-Seyler für letzteres aus, denn 1) der phosphorreiche Körper (Lecithin) kann durch Lösungsmittel nicht ohne Veränderung des Vitellins entzogen werden; die Quellung des Lecithins in Wasser, die Ausfällbarkeit durch Kochsalz steht in Widerspruch mit den Eigenschaften der durch Wasser aus dem Dotter ausgefällten Substanz; 2) die durch Wasser ausgefällte Substanz wird von Wasser, welches 1 pro Mille Salzsäure enthält, gelöst, indem sich bald ein Körper ausscheidet, der die Eigenschaften des Lecithins hat; und 3) zeigen die Dotterkugeln und Dotterplättchen in den Eiern der verschiedenen Thierspecies die Reactionen der durch Wasser aus der Dottermasse ausfällbaren Substanz und geben an Alkohol Lecithin ab. — Bezüglich des Vorkommens des Lecithins hebt Hoppe-Seyler noch hervor, daß schon Virchow dasselbe neben einem Eiweißstoffe in den Dotterplättchen nachgewiesen habe, daß die von Valenciennes und Fremy als Ichthin bezeichnete Substanz der Dotterplättchen der Knorpelfische reich an Phosphor sei und daß sich in den Blutkörperchen, im Blutfibrin und Blutserum, in den Erbsen u. s. w. vitellinartige Körper

Vitellin und
Ichthin.

Vitellina und
Lecithin.

finden, welche durch verdünnte Salzsäure, so wie durch Alkohol in Albuminstoffe und Lecithin gespalten werden.

Diakonow (1) theilt vorläufig einige Resultate einer näheren Untersuchung der phosphorhaltigen Körper der Hühner- und Störeier mit. Der ätherische Auszug des Dotters der Hühnereier enthält eine sehr bedeutende Menge eines phosphorhaltigen Körpers, der von Fett und gelbem Farbstoff nicht zu trennen ist. Beim Kochen des vom Aether befreiten Auszugs mit Barytwasser bildet sich, neben Stearinsäure und einer flüssigen fetten Säure, deren Bleisalz in Aether löslich ist, eine organische Base (Neurin), deren Platinsalz, $C_6H_{14}NOCl$, $PtCl_2$, wahrscheinlich triklinometrisch krystallisirt. Durch Salzsäure wird der phosphorhaltige Körper ebenfalls zersetzt, indem die eben genannten fetten Säuren sich ausscheiden, während Neurin neben einer phosphorhaltigen organischen Säure gelöst bleibt. — Der in Aether unlösliche Theil des Eidotters enthält neben Vitellin verschiedene andere in Wasser lösliche Stoffe, namentlich Zucker. Behandelt man denselben, nach dem Waschen mit Wasser, bei 40 bis 45° mit absolutem Alkohol, so geht eine hygroskopische, leicht schmelzbare, schon oberhalb 55° sich braun färbende Substanz in Lösung, deren Gehalt an Phosphorsäure bei verschiedener Bereitung zwischen 6,7 und 7,9 pC. schwankt. Mit Barytwasser oder Salzsäure bilden sich dieselben Zersetzungsproducte wie aus dem Lecithin des Aetherauszugs oder wie aus Protargon. — Ganz so verhielten sich die in Aether oder Alkohol löslichen Substanzen der Störeier (Caviar).

J. L. Parke (2) befolgte zur Ermittlung der Menge der einzelnen Bestandtheile des Eidotters das nachstehende Verfahren. Das von dem Eiweiß getrennte Dotter wurde

(1) Med.-chem. Unters. I, 221; Zeitschr. Chem. 1868, 154; Chem. Centr. 1868, 138. — (2) Med.-chem. Unters. I, 209; Zeitschr. Chem. 1868, 157; Chem. Centr. 1868, 134.

mit Aether erschöpft, bis die abgeglassene Flüssigkeit farblos erschien, der Rückstand dann bei 45 bis 50° mit Alkohol behandelt und warm filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibenden Substanzen (Albuminstoffe und unorganische Salze) wurden zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser gewaschen, der nun bleibende Rückstand getrocknet, gewogen, verascht und das Gewicht der Asche bestimmt. Die Aether- und Alkoholextrakte wurden nach dem Abdestilliren im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, der Rückstand gewogen, und dann beide, aber getrennt, mit concentrirter alkoholischer Kalilösung durch etwa siebenstündiges Sieden verseift. Der verseifte Aetherextractrückstand wurde, nach vollständigem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade, in Wasser (auf etwa 40 Grm. Dotter mindestens ein Liter) gelöst und durch Schütteln mit Aether das Cholesterin entzogen; die wässrige Lösung giebt dann, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, die im luftverdünnten Raum zu trocknenden fetten Säuren an den Aether ab. In der verdampften sauren wässrigen Lösung wurde nach dem Verdampfen und Schmelzen mit Soda und Salpeter die Phosphorsäure bestimmt. Der Alkoholextractrückstand wurde, nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilösung und Verdunsten des Alkohols, in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, die abgeschiedenen fetten Säuren abfiltrirt und direct bestimmt und dann in der sauren Lösung die Phosphorsäure ebenfalls ermittelt. Es wurden so für 100 Th. Dotter erhalten :

	A	B	C
	Frisches Eidotter	Am 10. Tag der Bebrütung	Am 17. Tag der Bebrütung
Aetherextract	81,391	23,542	35,417
" Cholesterin . . .	1,750	1,281	1,461
Darin { Fette Säuren . .	25,953	19,560	29,513
Protagon (ber.) .	17,422	15,609	17,981
Alkoholextract	4,826	4,039	4,516
Darin { Fette Säuren . .	2,949	2,332	2,746
Protagon . . .	10,031	8,019	9,362

Vitellin und
Lecithin.

Viscilia und
Lecithin.

	A	B	C
	Frisches Eidotter	Am 10. Tag der Bebrütung	Am 17. Tag der Bebrütung
Lösliche Salze . . .	0,853	0,287	0,480
Albuminstoffe . . .	15,626	14,201	13,942
Unlösliche Salze . . .	0,612	0,623	0,908
Summe der festen Stoffe	52,808	42,692	55,213.

Die aus der ermittelten Phosphorsäure berechnete Menge an Protagon beträgt bei dem Alkoholextract mehr als das Gesamtgewicht des letzteren, was darauf hindeutet, daß darin noch eine andere, an Phosphorsäure reichere Substanz zugegen sein muß. Parke überzeugte sich indessen, daß dies nicht Glycerinphosphorsäure ist, da bei der Behandlung des getrockneten Alkoholextracts mit schwacher Kochsalzlösung die phosphorsäurehaltige Substanz sich nicht löste.

Nach Diakonow (1) ist sowohl im Eigelb als in der Zahnpulpe und in den Knochen junger Thiere Lecithin (2) und eine in Alkohol und Aether lösliche Kalkverbindung enthalten. Er erklärt daher die Thatsache, daß die Knochen des Hühnerfötus mehr phosphors. Kalk enthalten als das Ei, durch die Annahme, daß der phosphors. Kalk derselben theilweise aus diesen beiden Substanzen (von welchen das Lecithin leicht unter Bildung von Glycerinphosphorsäure und Phosphorsäure zerfällt) entsteht. Er vermuthet, daß auch die weitere Entwicklung der Knochen mit Verbrauch von Lecithin verbunden ist. — In der Muskelsubstanz und im Myosin fand Diakonow nur sehr kleine Mengen von Lecithin, wahrscheinlich mit Protagon gemengt; in den starren Muskeln aber neben Milchsäure noch bedeutende Mengen von Glycerinphosphorsäure. Die Phosphate der Muskeln können daher in diesen selbst entstehen.

(1) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 673 in Zeitschr. Chem. 1867, 816. — (2) Jahresber. f. 1851, 589, 598; f. 1856, 711.

Bei der Behandlung von nicht coagulirtem Hühner-^{Farbstoff des Eigelbs.} eidotter mit Aether erhält man nach G. Städeler (1) eine Lösung, welche beim Verdunsten einen gelben, aus dem Fett und dem Farbstoff bestehenden Rückstand hinterläßt. Nach der Verseifung mit 5procentiger Natronlauge läßt sich der verseiften Masse der Farbstoff durch Schütteln mit Aether entziehen, was beweist, daß das Eigelb keinen Gallenfarbstoff enthält, da die Verbindung des Bilirubins mit Natron in Aether unlöslich ist. Der ätherische Auszug hinterläßt nun ein tief goldgelb gefärbtes, nicht oder nur schwer verseifbares Fett, welches allmählig durch Abscheidung von Cholesterin zu einer butterartigen Masse erstarrt. Dieses farbstoffreichere Fett hat große Aehnlichkeit mit dem hämatoïdinhaltigen Fett der Eierstöcke. Es färbt sich mit wenig concentrirter Salpetersäure rein blau, löst sich in Aether und Chloroform mit goldgelber Farbe, und untersalpetersäurehaltige Salpetersäure entfärbt die vorher mit Weingeist vermischte Lösung ohne Farbenspiel. Mit Schwefelkohlenstoff erhält man eine orange-farbene Lösung und durch Ammoniak läßt sich der Lösung in Chloroform der Farbstoff nicht entziehen. Diefes scheint dafür zu sprechen, daß der Farbstoff des Eigelbs Hämatoïdin oder ein sehr nahe verwandter Körper ist.

F. Holm (2) hat Mittheilungen über das Hämatoïdin^{Hämatoïdin.} gemacht. Man erhält diesen Farbstoff am leichtesten aus den gelben Körpern des Eierstocks der Kuh. Die mit der Scheere ausgeschnittenen, von dem umgebenden Gewebe möglichst getrennten gelben und rothen Körperchen werden mit Glaspulver zu einem feinen Brei zerrieben und mit Chloroform digerirt. Die abfiltrirte, tief goldgelbe Lösung hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten eine dickflüssige

(1) J. pr. Chem. C, 148; Zeitschr. Chem. 1867, 415; Chem. Centr. 1867, 712; N. Rep. Pharm. XVI, 697; Bull. soc. chim. [2] VIII, 62. —

(2) J. pr. Chem. C, 142; Zeitschr. Chem. 1867, 414; Bull. soc. chim. [2] VIII, 60.

Hämatoïdin. gelbrothe Fettmasse, aus der sich allmählig das Hämatoïdin in dem Murexid ähnlichen Krystallen abscheidet, während das Fett um die Krystalle die Färbung verliert. Die Trennung beider geschieht nur schwierig durch anfängliche Entziehung des flüssigen Fetts mittelst Alkohol, schliessliche Behandlung mit wenig reinem Aether und rasches Abfiltriren der auch Farbstoff enthaltenden Lösung von den Krystallen. Das mit Aether gereinigte Hämatoïdin ist nicht mehr cantharidengrün, sondern der frisch bereiteten Chromsäure ähnlich. Es löst sich in Chloroform mit goldgelber, in Schwefelkohlenstoff mit flammendrother Farbe, die bei Verdünnung orange erscheint. In Aether ist es etwas weniger, in Alkohol und Wasser gar nicht löslich, eben so wenig in Ammoniak, Natronlauge, verdünnten nicht oxydirenden Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure. Beim Erwärmen mit Eisessig bildet sich eine goldgelbe Lösung. Versetzt man die essigs. Lösung mit einem Tropfen rother oder auch verdünnter Salpetersäure, so färbt sie sich rasch vorübergehend blau. Die mit Weingeist versetzte Lösung in Chloroform oder Aether zeigt dagegen mit Salpetersäure weder eine blaue Färbung, noch die Farbenreaction des Bilirubins; die gelbe Lösung wird nur entfärbt. — Von dem Hauptfarbstoff der Galle, dem Bilirubin, unterscheidet sich das Hämatoïdin hauptsächlich durch nachstehendes Verhalten: Bilirubin löst sich in Schwefelkohlenstoff mit goldgelber, in Hämatoïdin mit flammendrother oder bei grosser Verdünnung mit orangerother Farbe; Bilirubin ist in Aether unlöslich, in Alkalien leichtlöslich, Hämatoïdin in Aether leichtlöslich, in Alkalien unlöslich. Der Lösung in Chloroform lässt sich das Bilirubin (aber nicht das Hämatoïdin) durch Ammoniak oder Alkalien vollständig entziehen, welches Verhalten auch zur Trennung beider benutzt werden kann. Das Bilirubin zeigt, auch wenn es nur spurweise vorhanden ist, in weingeistiger Lösung mit salpetriger Salpetersäure ein prachtvolles

Farbenspiel von Grün, Blau, Violett, Roth und Gelb, während eine Hämatoïdinlösung nur einfach entfärbt wird.

C. Neubauer (1) hat gezeigt, daß die eigenthümlichen Myelinformen (2) sich auch bei Ausschluss von Cholesterin und Protagon erhalten lassen. Bringt man ein Tröpfchen Oelsäure auf ein Objectglas und läßt nach dem Auflegen des Deckgläschens ein Tröpfchen Ammoniak zufließen, oder setzt man der weissen schmierigen Mischung von Oelsäure und Ammoniak ein Tröpfchen Wasser zu, so zeigen sie sich unter dem Mikroskop in großer Schönheit. Caprylsäure und Caprinsäure geben dieselben ebenfalls, wenn man ein Tröpfchen derselben mit Ammoniak mischt und nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks wenig Wasser zusetzt. Da die von Neubauer benutzte (aus Mandelöl dargestellte) Oelsäure sorgfältig gereinigt und die beiden anderen Säuren aus der Aethylverbindung abgeschieden und vollkommen rein waren, ein Cholesteringehalt derselben daher nicht angenommen werden kann, so betrachtet Neubauer die Myelinbildung als ein bloßes physikalisches Phänomen, das wahrscheinlich mit sehr verschiedenen Körpern und unter verschiedenen Bedingungen eintreten kann und weder für Cholesterin noch für Protagon charakteristisch ist.

Myelin.

M. v. Pettenkofer und C. Voit (3) haben im Verfolg Ihrer im vorjährigen Bericht S. 723 angeführten Untersuchung nun auch den Einfluß geprüft, welchen Ruhe und Arbeit, verschiedene Kost und Hunger auf den Stoffwechsel haben. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, stellten Sie diese Versuche (I bis XIV der folgenden Tabelle)

Thier-
chemie.
Stoffwechsel
und Ueprung
der Muskel-
kraft.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 189. — (2) Jahresber. f. 1862, 507; f. 1865, 649. — (3) Aus Sitzungsber. der Bayerischen Academie der Wissenschaften, mathematisch-physikal. Classe, 1867, I, im Auszug in Chem. Centr. 1867, 289; Zeitschr. Chem. 1867, 30; N. Rep. Pharm. XVI, 257; N. Arch. ph. nat. XXIX, 244; Phil. Mag. [4] XXXIV, 30.

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

	Versuche bei								
	Hunger				mittlerer Kost				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	Ruhe	Nacht vor III	Ruhe	Arbeit	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Arbeit	Arbeit
Kohlensäure :									
ausgeschieden bei Tag .	427	—	379	930	533	539	527	885	828
" " Nacht	312	360	316	257	379	404	403	400	306
in 24 Stunden . .	738		695	1187	912	943	930	1285	1134
Wasser :									
ausgeschieden bei Tag .	444	—	463	1425	844	534	446	1095	1035
" " Nacht	385	428	351	352	484	475	511	947	377
in 24 Stunden . .	829		814	1777	828	1009	957	2042	1412
Harnstoff :									
ausgeschieden bei Tag .	15,9	—	14,4	11,9	21,5	17,8	19,2	20,1	18,9
" " Nacht	10,9	14,7	11,9	13,1	15,7	17,6	18,0	16,2	18,4
in 24 Stunden . .	26,8		26,3	25,0	37,2	35,4	37,2	36,3	37,3
Sauerstoff :									
aufgenommen bei Tag .	450	—	420	922	285	469	418	295	795
" " Nacht	330	339	323	150	474	450	449	660	211
in 24 Stunden . .	780		743	1072	709	919	867	955	1006
Verhältnisszahl des Sauer- stoffs :									
bei Tag	69	—	66	73	175	84	92	218	67
" Nacht	69	77	71	124	58	65	65	44	106
in 24 Stunden . .	69		68	80	94	74	78	98	82

an demselben gesunden und kräftigen, 70 Kilogramm. schweren Arbeiter an, welcher zu den früheren als Object gedient hatte. Ein besonderer Versuch (XV) wurde mit einem schwächeren und schlecht genährten Mann von 54 Kilogramm. Gewicht ausgeführt. Die 24stündige Beobachtung wurde in zwei 12stündige Hälften — von 8 Uhr Morgens bis 8 Uhr Abends und von 8 Uhr Abends bis 8 Uhr Morgens — getrennt. In den Hungerversuchen nahm der Mann schon 12 Stunden vor Beginn nur noch Luft und Wasser auf; im Versuch II trat er nach dem Abendessen in den Apparat; in den anderen Fällen, mit Ausnahme von XIV, wurde die ganze auf 24 Stunden treffende Nahrung in der ersten Hälfte des Versuchstages gereicht. Der Versuch V wurde am 31. Juli 1866, Versuch VIII am 3. August 1866

	Versuche bei						Stoffwechsel und Ursprung der Muskel- kraft.
	Eiweiß- reicher Kost		Stickstoff- freier Kost		Morgens u. Abends gleicher Kost	Mitt- lerer Kost	
	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Ruhe	
Kohlensäure :							
ausgeschieden bei Tag .	580	596	508	522	481	396	
" " Nacht	428	442	331	—	451	290	
in 24 Stunden . .	1008	1038	839	—	932	686	
Wasser :							
ausgeschieden bei Tag .	696	644	566	681	535	469	
" " Nacht	414	563	359	—	536	427	
in 24 Stunden . .	1110	1207	925	—	1071	896	
Harnstoff :							
ausgeschieden bei Tag .	23,2	31,3	16,5	13,7	18,5	20,0	
" " Nacht	32,6	38,4	11,2	—	20,3	18,6	
in 24 Stunden . .	55,8	69,7	27,7	—	38,8	38,6	
Sauerstoff :							
aufgenommen bei Tag	632	566	528	551	397	379	
" " Nacht	218	310	285	—	453	215	
in 24 Stunden . .	850	876	808	—	850	594	
Verhältnisszahl des							
Sauerstoffs :							
bei Tag	67	77	71	69	88	76	
bei Nacht	141	104	84	—	72	101	
in 24 Stunden . .	90	86	75	—	80	84	

ausgeführt, alle übrigen, mit zwei- oder mehrtägigen Intervallen, vom 11. December 1866 bis zum 30. Januar 1867. In der obigen Zusammenstellung der Resultate ist mit „Verhältnisszahl des Sauerstoffs“ der von 100 Th. aufgenommenem Sauerstoff in der Kohlensäure ausgeathmete Antheil bezeichnet. Alle Gewichtsmengen sind in Grammen gegeben.

Aus dem während des Hungerns ausgeschiedenen Stickstoff (in Harn und Koth), der ausgeschiedenen Kohlensäure und dem aufgenommenen Sauerstoff ergibt sich, daß der Hungernde nur von dem Fleisch und Fett seines eigenen Körpers lebt. Unter sonst gleichen Bedingungen ist bei demselben Menschen die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure geringer im hungernden Zustande als bei Genuß

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

von Nahrung, allein die Unterschiede sind nicht so erheblich, wie sie früher bei Hunden gefunden wurden. Die ausgeschiedene Kohlensäure betrug während 24 Stunden in der Ruhe 717 Grm. bei Hunger, 928 Grm. bei mittlerer Kost; bei Arbeit 1187 Grm. während des Hungerns und 1209 Grm. bei mittlerer Kost. Der gesunde wohlgenährte Mensch besitzt demnach im eigenen Körper einen genügenden Nahrungsvorrath, um ein 36 stündiges Fasten im Stoffwechsel kaum bemerklich werden zu lassen. Ein ähnliches Verhältniß wie für die Kohlensäure zeigt sich auch für das während 24 Stunden durch Haut und Lungen abgeschiedene Wasser und für den aufgenommenen Sauerstoff. Im Mittel betrug in 24 Stunden :

	Während der Ruhe		Während der Arbeit	
	bei Hunger	bei mittlerer Kost	bei Hunger	bei mittlerer Kost
das ausgeschiedene				
Wasser . . .	822	931	1777	1727 Grm.
der aufgenommene				
Sauerstoff . .	761	882	1072	980 „

Daß bei Arbeit und Hunger mehr Sauerstoff verbraucht wird als bei mittlerer Kost, erklärt sich daraus, daß die letztere an Kohlehydraten reich ist, während beim Hungern Fleisch und Fett oxydirt werden müssen. Die Zusammenstellung zeigt aber zugleich die noch nicht erklärte Thatsache, daß der hungernde Organismus stets eine größere Menge von Sauerstoff aufnimmt als zur Verbrennung von Fett und Eiweiß nothwendig wäre. — Die 24 stündigen Harnstoffzahlen bestätigen, daß bei Arbeit nicht mehr Eiweiß zersetzt wird als in der Ruhe; sie zeigen sich aber den Kohlensäure- und Sauerstoffzahlen nicht proportional. Bemerkenswerth ist endlich noch, daß bei dem schlecht genährten Mann, der die gleiche Menge von Nahrung wie der kräftige mit Appetit verzehrte, dennoch sowohl die Sauerstoffaufnahme als die Kohlensäureausscheidung während der 24 Stunden des einzigen Versuchs (XV) niedriger blieb, als bei jenem. — Zur Vergleichung der Ergebnisse in den beiden Tageshälften ist in der folgenden Tabelle

die Menge der in 24 Stunden ausgeschiedenen Kohlensäure, des Wassers, Harnstoffs und die des aufgenommenen Sauerstoffs = je 100 gesetzt und der auf den Tag oder die Nacht fallende Antheil derselben gegeben. Die Versuchsnummern haben die oben angegebene Bedeutung.

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

	Kohlensäure- Procente		Wasser-Procente		Harnstoff- Procente		Sauerstoff- Procente	
	bei Tag	bei Nacht	bei Tag	bei Nacht	bei Tag	bei Nacht	bei Tag	bei Nacht
I	58	42	54	46	59	41	58	42
III	55	45	57	43	54	46	57	43
IV	78	22	82	18	48	52	86	14
V	58	42	42	58	58	42	33	67
VI	57	43	53	47	50	50	51	49
VII	57	43	47	53	51	49	48	52
VIII	69	31	54	46	54	46	81	19
IX	78	22	78	22	51	49	79	21
X	58	42	63	37	42	58	74	26
XI	58	42	53	47	45	55	65	35
XII	61	39	61	39	61	39	65	35
XIV	52	48	50	50	48	52	47	53
XV	57	43	52	48	52	48	64	36

Die früher gefundene Regelmäßigkeit, daß die Aufspeicherung des Sauerstoffs überwiegend bei Nacht erfolgt, wird durch diese Resultate nicht unter allen Bedingungen bestätigt. Bei eiweißreicher oder überhaupt bei reichlicher Kost kann der Körper auch am Tage einen Vorrath von Sauerstoff zur späteren Verwendung aufnehmen; wahrscheinlich fällt dieser Vorgang in die Zeit des Uebergangs der verdauten Eiweißkörper in den Säftestrom.

C. W. Heaton (1) kommt durch Berechnungen zu dem Resultat, daß die Oxydationsprocesse, von welchen die Entwicklung der Muskelkraft abhängig ist, nicht in den Geweben außerhalb der Blutgefäße, sondern in den Capillaren selbst stattfinden.

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 341.

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

J. Douglas (1) zeigt, ebenfalls durch Berechnungen, daß der Stickstoffgehalt der Nahrung (der Sträflinge im Gefängniß zu Madras), auf Muskelsubstanz berechnet, nur 143300 bis 146800 Meterkilogramm. Muskelarbeit entsprechen, also nicht einmal für die innere Arbeit der Circulation und Respiration (welche nach Frankland's Berechnung etwa 160000 Meterkilogramm. entspricht) ausreichen würde. Die Zersetzung der Muskelsubstanz kann daher nicht die Quelle der äußeren Kraftwirkungen sein.

E. A. Parkes (2) hat die von Fick und Wislicenus (3) bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Stickstoffausscheidung und der Muskelarbeit erhaltenen Resultate durch Versuche von längerer Dauer controlirt, bei welchen der Betrag des unter sehr verschiedenen Bedingungen — bei stickstoffhaltiger und bei stickstofffreier Nahrung, in der Ruhe und bei der Arbeit — ausgeschiedenen Stickstoffs, und theilweise auch das ausgeschiedene Chlornatrium, die Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt wurden. Wir können hier nur über die wesentlichsten Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchung berichten. — In einer ersten Versuchsreihe, welche über das Verhältniß zwischen der Stickstoffsecretion bei stickstofffreier und gewöhnlicher Nahrung Aufschluß geben sollte, wurde den beiden gesunden und kräftigen Männern (S. von 75 Kilogramm. und T. von 56 Kilogramm. Körpergewicht) (I) während vier Tagen ihre gewöhnliche Nahrung und Beschäftigung gegeben; hierauf (II) zwei Tage der Ruhe mit stickstofffreier Nahrung (Kuchen von Arrow-root, Zucker und caseinfreier Butter, nebst Thee ohne Milch), dann (III) abermals vier Tage lang die gewöhnliche Nahrung und

(1) Phil. Mag. [4] XXXIV, 273; Sill. Am. J. [2] XLV, 110; Chem. Centr. 1868, 101. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XV, 339; XVI, 44; im Auszug Instit. 1868, 255; Chem. Centr. 1868, 103, 113. — (3) Jahresber. f. 1866, 729.

Beschäftigung; hierauf (IV) zwei Tage mit stickstofffreier Nahrung wie bei I und starker Bewegung (Marsch von 38 Kilometer am ersten, von 52,7 Kilometer am zweiten Tag), und zuletzt (V) nochmals vier Tage lang die gewöhnliche Nahrung und Arbeit. — In der ersten Periode wurde im Harn für 1 Kilogr. Körpergewicht täglich ausgeschieden in Grm. :

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

Harnstoff		Stickstoff	
		des Harnstoffs	im Ganzen
von S.	0,517	0,241	0,265
von T.	0,512	0,289	0,265

aus welchen Zahlen ein inniger Zusammenhang zwischen dem Körpergewicht und der Secretion der Harnbestandtheile hervorgeht. Der Ueberschuß an Stickstoff, welchen der schwerere Mann ausschied, schien nicht durch reichlichere Nahrung, sondern durch ein Minus in der Darmausscheidung veranlaßt zu sein (bei S. in 1 Tage 1,642 Grm. Stickstoff, bei T. 1,980 Grm.). In der zweiten Periode nahm das Körpergewicht etwas ab und die Stickstoffausscheidung verringerte sich schnell. Am zweiten Tage wurden im Harn für 1 Kil. Körpergewicht secernirt in Grammen :

Harnstoff		Stickstoff	
		im Harnstoff	im Ganzen
von S.	0,2034	0,0949	0,1054
„ T.	0,2540	0,1180	0,1420.

Auch der Stickstoff der Excremente war um $\frac{1}{3}$ und noch mehr verringert. In der dritten Periode stellte sich das ursprüngliche Körpergewicht wieder her und auch die Stickstoffausscheidung hob sich stetig. Während aber an den 4 Tagen der ersten Periode die Gesamtmenge des Stickstoffs im Harn von S. 71,89 Grm., in dem von T. 53,6 Grm. betrug, wurden in den 4 Tagen dieser Periode von S. nur 51,9 Grm., von T. 44,4 Grm. entleert, so daß bei S. 19,9 Grm., bei B. 9,2 Grm. Stickstoff im Körper zurückblieben. In der vierten Periode war die Ausscheidung des Harnstoffs während der ersten 36 Stunden geringer als in der Ruheperiode (II), stieg aber wieder in den letzten 12 Stun-

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

den (während der Nachtruhe) und betrug im Ganzen bei S. 0,60 Grm. mehr, bei T. 0,825 Grm. weniger als in der Ruheperiode; der Gesamtstickstoff des Harns war dagegen (nach Parkes' Vermuthung durch vermehrte Secretion von Kreatinin) gesteigert, bei S. um 1,589 Grm., bei B. um 0,223 Grm. Das Verhältniß des Stickstoffs im Harnstoff zum Gesamtstickstoff des Harns war :

	in der Ruheperiode (II)	Arbeitsperiode (IV)
bei S.	1 : 1,042	1 : 1,126
„ T.	1 : 1,130	1 : 1,178.

Die Stickstoffausscheidung durch den Darm war nur unwesentlich erhöht. Das Körpergewicht von S. verringerte sich um 2 Kilogramm., das von T. um 0,75 Kilogramm. In der fünften Periode stellte sich das ursprüngliche Körpergewicht wieder her. Der Stickstoffgehalt des Harns erreichte die folgenden Werthe, welchen zum Vergleich die der Nach-Ruheperiode (III) beigesetzt sind. Alle Zahlen bezeichnen Gramme :

		1ster Tag	2ter Tag	3ter Tag	4ter Tag	Mittel
		S.				
Harnstoff	III	20,67	25,68	26,29	29,67	25,55
	V	20,80	26,36	28,32	30,10	26,39
Gesamtstickstoff	III	9,703	12,304	13,704	14,260	12,988
	V	10,237	13,065	14,590	15,555	13,361
		T.				
Harnstoff	III	14,40	23,00	25,20	22,99	21,397
	V	23,00	24,36	24,57	21,36	23,322
Gesamtstickstoff	III	7,441	11,48	12,209	13,231	11,095
	V	11,580	13,00 nicht bestimmt	10,895		11,658

Ob die hier bemerkliche Zunahme auf Kosten der Nahrung stattfand oder die Folge des vermehrten Muskelumsatzes war, läßt Parkes unentschieden.

In einer zweiten über 16 Tage ausgedehnten Versuchsreihe beobachtete Parkes die Beziehung der Stickstoffausscheidung zur Arbeit bei Genuß von Nahrung, deren Stickstoffgehalt bestimmt war und die gerade hinreichte, den Körper auf seinem Gewicht zu erhalten. Die Versuchsdauer umfaßte I, 4 Tage gewöhnlicher Beschäftigung; II, 2 Tage Ruhe; III, 4 Tage gewöhnlicher Beschäftigung;

IV, 2 Tage anstrengender Bewegung (Marsch) und V, 4 Tage gewöhnlicher Beschäftigung. Der Stickstoffgehalt der gemischten täglichen Nahrung betrug 19,61 Grm.; für 16 Tage demnach 313,76 Grm. Im Harn des Mannes S. wurden 303,7 Grm., in dem eines andern Mannes B. (von 70 Kilogramm. Gewicht) 307,3 Grm. und in den Darmentleerungen der Rest erhalten. Der sehr schwankende Gang der Stickstoffausscheidung während der einzelnen Perioden ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in welcher die mittlere tägliche Ausscheidung für jede derselben in Grm. gegeben ist.

		Harnstoff	Stickstoff			
			a	b	Verhältniß	
			im	in anderen	von a : b	Im Ganzen
			Harnstoff	Verbindungen		
I	S.	86,754	17,152	0,705	1 : 0,041	17,857
	B.	37,134	17,329	1,173	1 : 0,067	18,502
II	S.	38,346	17,895	1,237	1 : 0,079	19,137
	B.	39,100	18,246	1,225	1 : 0,067	19,471
III	S.	36,125	16,836	0,777	1 : 0,046	17,612
	B.	37,534	17,512	0,972	1 : 0,055	18,485
IV	S.	38,645	18,034	1,607	1 : 0,089	19,646
	B.	40,526	18,912	1,047	1 : 0,055	19,959
V	S.	40,811	19,047	2,006	1 : 0,105	21,054
	B.	38,909	18,157	1,935	1 : 0,106	20,092.

Das Körpergewicht der beiden Männer nahm in der Ruheperiode (II) und eben so in der Periode starker Bewegung (IV) etwas ab, erhob sich aber in den darauf folgenden wieder auf den ursprünglichen Betrag. Der Gang der Stickstoffausscheidung ist dem der ersten Versuchsreihe ganz ähnlich. Sie stieg in der Ruheperiode und zwar am ersten Tage mehr als am zweiten, fiel darauf bei Beschäftigung, namentlich am ersten Tag, und auch bei starker Arbeit, nahm aber in den letzten 12 Stunden derselben wieder so erheblich zu, daß die Gesamtausscheidung die in der Ruhe übertraf. Sie war endlich in der letzten Periode sogar größer als die Stickstoffzufuhr. — Die durch diese Versuche festgestellten Thatsachen : daß die Stickstoffausscheidung in der Ruhe bei regelmäßiger Stickstoffzufuhr etwas gesteigert wird, während der Arbeit aber so-

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

wohl bei stickstoffhaltiger als bei stickstofffreier Nahrung abnimmt und nach der Arbeit wieder steigt; ferner daß nach der Ernährung mit stickstofffreier Kost bei Genuß von stickstoffhaltiger Nahrung ein Theil des Stickstoffs im Körper zurückgehalten wird und zwar mehr nach der Arbeit als nach der Ruhe, stehen mit keiner der bis jetzt gegebenen Theorien im Einklang. Parkes stellt daher die Ansicht auf, daß der Muskel während seiner Thätigkeit Stickstoff aufnimmt und daß parallel dieser Assimilation von Stickstoff und durch dieselbe veranlaßt, die Zersetzung der das Muskelgewebe umgebenden stickstofffreien Substanzen erfolgt, welche nach Fick und Wislicenus als die Quelle der Kraftwirkungen zu betrachten sind. In der darauf folgenden Ruhe werden die Umsetzungsproducte entfernt und der Muskel verliert zugleich Stickstoff. Der Muskel hat daher zu seiner Thätigkeit allerdings Stickstoff und zwar für vermehrte Arbeit auch proportionale größere Mengen nothwendig, und wenn auch bei stickstofffreier Kost schwere Arbeit verrichtet werden kann, so ist dies doch nur für kurze Zeit und auf Kosten des Stickstoffgehaltes anderer Körpertheile möglich.

M. v. Pettenkofer und C. Voit (1) halten die Annahme, daß die Muskelkraft von der Verbrennung der stickstofffreien Nahrungsmittel stamme und die Harnstoffausscheidung nur die Folge einer beständigen Abnutzung der Muskeln sei (2), für unrichtig, schon deshalb, weil diese Abnutzung bei der Arbeit nicht größer wird. Sie betrachten es als wahrscheinlicher, daß die Aufspeicherung des Eiweißes im Körper und die Condensation von Sauerstoff durch dasselbe ein Reservoir für die Muskelkraft bildet, aus welchem nach Willkür (vielleicht durch Austritt von Sauerstoff und unter Bildung von Kohlensäure und Wasser aus Fett) geschöpft werden kann. Die Ansammlung von

(1) Zeitschr. f. Biologie II, 566; Chem. Centr. 1867, 779. — (2) Jahresber. f. 1866, 781.

disponibler Kraft erfolgt aber nur langsam und keineswegs proportional der Menge von Verbrennungsproducten, welche in 24 Stunden auftreten. Ehe entsprechend einer reichlicheren Nahrung auch mehr Kohlensäure ausgeschieden wird, muß zuvor eine grössere Menge von Sauerstoff aufgenommen werden, wozu der Körper die Fähigkeit nur allmähig erlangt (vgl. S. 784). Schlecht genährte Personen können daher längere Zeit eine gute Kost genießen, ehe sie ihre volle normale Muskelkraft erreichen und bei Diabetikern und Leukämikern ist trotz der reichlichsten Nahrung keine Muskelanstrengung möglich. Pettenkofer und Voit beabsichtigen zur Prüfung dieser Ansicht dem Respirationsapparat die Einrichtung zu geben, daß die beim Aufenthalt in demselben entwickelte Wärme und die geleistete Arbeit bestimmt werden kann.

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

Seegen (1) kommt durch Versuche über die Ausscheidung des Stickstoffs der im Körper zersetzten Albuminate zu dem Resultate, daß es ausser Nieren und Darm noch andere Abzugswegen für den Stickstoff der umgesetzten Stickstoffgewebe gebe und daß unter noch ungekannten Bedingungen zwar aller umgesetzte Stickstoff durch Harn und Koth, unter anderen Einflüssen aber ein Theil desselben auf anderen Wegen, wahrscheinlich durch Haut und Lungen, ausgeschieden werde. Es liege demnach keine Berechtigung vor, die Differenz zwischen Stickstoffeinfuhr durch Nahrung und Ausfuhr durch Harn und Koth als Maass für den An- oder Umsatz von Körperfleisch anzusehen.

C. Voit (2) hat über die Beziehungen zwischen Kreatin, Kreatinin und Harnstoff im Thierkörper Folgendes mitgetheilt. Die Menge des Kreatins im Fleisch verschiedener

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 357; im Anz. Wien. acad. Anz. 1867, 74; J. pr. Chem. CL, 126; Instit. 1867, 304. — (2) Aus Sitzungsber. der bayrischen Academie, mathem.-naturw. Klasse, 1867, I, 364 in N. Rep. Pharm. XVI, 459; Chem. Centr. 1867, 504.

Stoffwechsel
und Ursprung
der Muskel-
kraft.

Säugethiere scheint annähernd dieselbe zu sein, auch ist sie bei fetten und mageren Thieren nicht wesentlich verschieden. In den todtenstarren (sauer reagirenden) Muskeln, so wie in Muskeln, die bis zum Sauerwerden tetanisirt wurden, ist der Gehalt an Kreatin und, was auffallend erscheint, auch der an Kreatinin verringert. Das Herz enthält der gewöhnlichen Annahme entgegen weniger Kreatin als die willkürlich bewegten Muskeln desselben Thieres, dagegen eine nicht ganz unerhebliche Menge von Kreatinin, das vielleicht in Folge der stark sauren Reaction dieses Muskels aus dem Kreatin entstand. Harnstoff, der im Blut in kleinen Mengen und in den Muskeln nephrotomirter Thiere in ansehnlichen Quantitäten vorkommt, konnte Voit im normalen Muskel eben so wenig wie Liebig nachweisen. Im Blut findet sich nur Kreatin, kein Kreatinin; im sauren Harn sind beide enthalten. Voit fand im täglichen Harn eines Hundes im Mittel bei Hunger 0,5 Grm., bei Fütterung mit 500 Grm. Fleisch 1,5 Grm., mit 1500 Grm. Fleisch 4,9 Grm. Kreatinin. Die Menge des producirten Kreatinins ist daher wie die des Kreatins und des Harnstoffs von der GröÙe der Fleischzersetzung abhängig; sie wird durch anstrengende Arbeitsleistung nicht gesteigert. Im alkalischen Harn (nach der Fütterung mit Leim oder pflanzens. Salzen) findet sich nur Kreatin, kein Kreatinin. Der Pferdeharn enthält allerdings auch das letztere, allein derselbe ist wenigstens bei der Abscheidung wegen des Gehaltes an zweifach-kohlens. Salzen nicht alkalisch. — Nach Genuß von Kreatin oder Kreatinin ist die Menge des Harnstoffs im Harn nicht vermehrt und nach der Ausschneidung der Nieren oder der Unterbindung der Urethren die Menge des Kreatins in den Muskeln nicht geändert. Hieraus und aus der Thatsache, daß im Harn annähernd so viel Kreatin (oder Kreatinin) ausgeschieden wird als in dem im Körper zersetzten Fleisch enthalten ist, schließt Voit, daß das im Muskel enthaltene Kreatin bei der Zersetzung desselben nicht weiter verändert wird, sondern als solches oder als

Kreatinin in den Harn übergeht, und daß der Harnstoff Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft. nicht in den Nieren (aus Kreatin), sondern in den Muskeln, dem Blut und den Organen überhaupt entsteht und nur seiner leichten Löslichkeit wegen rasch hinweggeführt wird. — Auf die Erörterungen über das Wesen der Urämie, welche Voit hieran anknüpft, können wir nur verweisen.

E. Klein und H. Verson (1) stellten Versuche an über die Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus, und folgern daraus, daß der Mangel an Kochsalz im Blut und den übrigen Säften, ähnlich wie der Mangel an Sauerstoff und überhaupt an gelösten Substanzen, als ein Reiz wirke, der zu einer erhöhten Oxydation Veranlassung gebe. Für diesen durch Kochsalzmangel entstehenden Reiz könne aber der Organismus abgestumpft werden, und es sei anzunehmen, daß die Menschen auch ohne Zusatz des (als Genusmittel zu betrachtenden) Kochsalzes zu den Speisen leben könnten.

Zabeline und Dorogof (2) schlossen aus Versuchen an Thieren, daß der in den Magen gebrachte dreibasisch-phosphors. Kalk in größerer Menge von dem Organismus aufgenommen werde, wenn die Nahrungsmittel Kochsalz enthalten, und daß dieses letztere auch die Ablagerung des phosphors. Kalks in den Knochen oder deren Neubildung beschleunige. — Bei ähnlichen Versuchen fanden Zabeline und Wasilewsky (3), daß metallisches Eisen nur in dem Fall assimiliert werde, wenn die Nahrung Kochsalz enthält, und Woronichin (4) glaubt aus einigen Versuchen schließen zu dürfen, daß Chlornatrium wie auch Chlorkalium die Aufnahme des Eisens begünstigen, daß aber unter dem Einfluß des Chlorkaliums auch mehr Eisen durch den Organismus wieder abgeschieden werde.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 627; im Ansz. Wien. acad. Anz. 1867, 105; J. pr. Chem. CI, 62; Instit. 1867, 826. — (2) N. Petersb. acad. Bull. XII, 161. — (3) Ebendas. XII, 164. — (4) Ebendas. XII, 311.

Nach E. Husson (1) werden kiesel. Alkalien selbst in sehr verdünnter Lösung im Magen vollkommen unter Ausscheidung von Kieselsäure zersetzt, wenn sie nur in so geringer Menge gegeben werden, daß der Mageninhalt sauer bleibt. In das Blut gehen sie erst dann über, wenn der Magensaft alkalisch bleibt, und man findet die Kieselsäure dann nur spurweise oder gar nicht im Blut, Gehirn, den Knochen, der Leber und Galle, dagegen in merklicher Menge in den Muskeln, der Milz und namentlich im Harn.

Verdauung.

W. Kühne (2) überzeugte sich, daß der von der 5 bis zur 8 Stunde nach reichlicher Nahrung von Hunden abgesonderte, zähflüssige und stark alkalische Pankreassaft beträchtliche Mengen von gekochtem Eiweiß oder Blutfibrin bei 40° in 1½ bis 3 Stunden ohne alle Fäulnis zu einer geruchlosen Flüssigkeit auflöst. Auch künstlicher Pankreassaft, d. h. die durch mehrstündige Digestion der Drüse mit Wasser erhaltene milchige Flüssigkeit bewirkt diese Umwandlung. Aus dem Fibrin bilden sich hierbei etwa 61 pC. Pepton, 3,8 pC. Tyrosin, 9 pC. Leucin und 26 pC. extractiver Materien, so daß mittelst Pankreasverdauung mit Leichtigkeit größere Mengen von Tyrosin und Leucin gewonnen werden können. Man zerreibt zu diesem Zweck das (gewogene) Pankreas eines gut genährten und 5 bis 6 Stunden vor dem Schlachten noch reichlich gefütterten Thieres mit etwas Sand und Wasser zu einem feinen Schlamm und digerirt denselben 4 bis 6 Stunden bei 45° mit 10 Th. rohem Blutfibrin und 12 bis 15 Th. Wasser. Die Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von etwas Essigsäure zum Sieden erhitzt, durch Leinwand colirt, zum Syrup verdampft und der Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, wo Leucin und Tyrosin in Lösung gehen, die

(1) Aus dem Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] XXIV, Nr. 8 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 870. — (2) Berl. acad. Ber. 1867, 120; Arch. f. pathol. Anat. XXXIX, 130; Chem. Centr. 1867, 411; Zeitschr. anal. Chem. VI, 282; Instit. 1867, 309.

nach der Entfernung des Weingeistes durch Wasser getrennt. Verdaunng.
werden. — Verlängert man die Verdaunungszeit, so ändern sich die Verhältnisse der Zersetzungsproducte; die immer stärker alkalisch werdende Flüssigkeit nimmt, indem sich ein thonfarbener harziger Niederschlag bildet, den Geruch nach Naphtylamin an und enthält flüchtige Fettsäuren. Zusatz von etwas Salzsäure verlangsamt, kohlens. Natron beschleunigt die Zersetzung. Auch in dem Dünndarm des lebenden Thieres läßt sich bei der Verdaunung die Bildung von Pepton, Tyrosin und Leucin nachweisen, und eben so fand Kühne, daß auch bei der Einwirkung von siedender Schwefelsäure auf Fibrin die Lösung unmittelbar vor der Bildung des Tyrosins und Leucins Pepton enthält.

Veranlaßt durch die vorstehende Arbeit von Kühne hat auch Diakonow (1) die Resultate von Versuchen über die Verdaunung der Eiweißstoffe in künstlichem Magen- und Pankreassaft mitgetheilt.

Tolmatscheff (2) folgert aus dem Verhalten des (aus Caviar durch Fällung mit Wasser erhaltenen) Ichthins gegen künstlichen Magensaft und Pepsinlösung, daß dieser im Magensaft nur wenig lösliche Albuminkörper zu den schwer verdaulichen zu rechnen sei.

D. Severi (3) zieht aus Versuchen über die Veränderungen, welche Gährungen durch künstlichen oder natürlichen Magensaft erleiden, die nachstehenden Schlüsse: Auf die alkoholische Gährung hat das Pepsin für sich wie bei Gegenwart von freier Salzsäure keinen Einfluß; natürlicher Magensaft wirkt dagegen bei größerer Menge hindernd, bei kleinerer verzögernd, und diese Wirkung äußert sich an dem Ferment, nicht an der gährungsfähigen Substanz. Die Milchsäuregährung wird weder durch Pepsin (für sich oder bei Anwesenheit von Salzsäure) noch durch

(1) Med.-chem. Unters. I, 241. — (2) Ebendas. I, 292. — (3) Ebendas. I, 257; Zeitschr. Chem. 1868, 285; Bull. soc. chim. [2] X, 313.

natürlichen Magensaft verhindert und verzögert, dagegen wird die Fäulnisgährung durch natürlichen Magensaft aufgehoben, obgleich die Thierchen, welche nach Pasteur dabei als Ferment wirken, gesund und kräftig fortleben.

Pepsin.

Reines Pepsin erhält man, nach W. Krasilnikow (1), in folgender Weise. Von der Magenfistel des Hundes bei leerem Magen mittelst mechanischen oder electricchen Reizes abgeschiedener Magensaft wird filtrirt und durch Kochen und Neutralisiren auf einen Gehalt an Eiweiß so wie durch Fibrinflocken auf das Lösungsvermögen geprüft. Enthält der Saft weder Eiweiß noch Acidalbumin und löst sich das Fibrin rasch auf, so läßt man ihn durch vegetabilisches Pergament gegen destillirtes Wasser diffundiren, wo die (im Vacuum oder in mäßiger Wärme einzutrocknende) Pepsinlösung im Dialysator zurückbleibt.

Ernährung
der
Seidenraupe.

F. Dronke (2) folgert aus einer Anzahl von Bestimmungen des Kali-, Natron-, Kalk-, Phosphorsäure- und Kieselsäuregehalts der Blätter des Maulbeerbaums, der Seidenwürmer, Puppenhüllen und Cocons, daß der Kalkgehalt der Blätter für die Entwicklung der Raupe von großer Bedeutung sei, und daß folglich dem kalihaltigen Dünger des Maulbeerbaums auch Kalksalze zugefügt werden sollten.

E. Reichenbach (3) hat, auf Veranlassung von Liebig und ausgehend von dessen Ansicht, daß der Grund der in Europa aber nicht in China oder Japan so häufig auftretenden Seidenraupenkrankheit in der mangelhaften Ernährung in Folge des unrichtig oder ungenügend zusammengesetzten Futters zu suchen sei, Maulbeerblätter aus verschiedenen Ländern auf ihre Zusammensetzung

(1) Med.-chem. Unters. I, 241; Zeitschr. Chem. 1868, 286; Bull. soc. chim. [2] X, 313. — (2) Compt. rend. LXII, 785. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 83; Zeitschr. Chem. 1867, 624; Ann. ch. phys. [4] XII, 494; Bull. soc. chim. [2] IX, 150; J. pharm. [4] VII, 442.

untersucht. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Analyse für 1000 Th. der trockenen Blätter :

Ernährung
der
Seidenraupe.

Maulbeerblätter von :	Stickstoff	Proteinsubst.	Asche (kohlenstofffrei)	KO	CaO	MgO	PO ₅	SiO ₅	NaCl
Japan I . .	82,3	201	125,9	80,02	37,98	7,35	7,99	41,11	3,41
" II . .	85,6	210	185,8	82,74	40,11	7,61	7,81	45,18	4,06
China . . .	81,8	195	135,8	82,01	37,42	10,25	6,57	47,28	6,57
Piemont I . .	23,4	146	141,7	84,14	51,04	5,61	5,65	47,58	2,25
(Tortona)									
" II . .	23,4	146	144,5	23,84	51,90	5,14	5,07	54,36	2,96
" III . .	24,9	155	146,7	24,04	52,84	4,45	6,80	51,74	2,39
Alais (Frankr.)	23,8	148	119,6	83,17	48,87	5,25	6,25	24,24	2,96
Brescia . . .	88,6	210	118,4	26,90	34,98	6,88	8,77	29,32	2,55.

Reichenbach folgert, wie auch Liebig (1), aus den vorstehenden Zahlen, daß die Zusammensetzung des französischen und des italienischen Maulbeerblatts eine andere ist, als die des chinesischen oder japanesischen. Die Qualität der ersteren genügt nur unvollkommen für die Ernährung der aus China und Japan eingeführten Seidenraupe, die an kräftiges Futter gewöhnt, im französischen und italienischen Blatt diejenigen Stoffe nicht in genügender Menge vorfindet, um eine gleich kräftige, der Krankheit nicht verfallende Nachkommenschaft zu erzeugen. Der Nahrungswerth der italienischen und französischen Maulbeerblätter lasse sich durch geeigneten (phosphorsäurehaltigen) Dünger erhöhen.

L. Lenz (2) kommt durch die Analyse gesunder, fleckenkranker und gelbstüchtiger Seidenraupen zu dem Ergebniss, daß die Menge der Trockensubstanz und zwar die organischen Bestandtheile und der Stickstoffgehalt bei den gesunden Seidenraupen mehr beträgt als bei den

(1) N. Rep. Pharm. XVI, 290; Arch. Pharm. [2] CXXXI, 14; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 68. — (2) Aus der allgem. land- und forstwirthsch. Zeitung der k. k. Landwirthschafts-Gesellsch. in Wien in Arch. Pharm. [3] CXXXI, 86.

kranken. Im Aschengehalt zeigten sich nur unbedeutende Differenzen.

Blut.

F. Aronheim (1) hat die Resultate einer Reihe von Versuchen über den Einfluß der Salze auf die Strömungsgeschwindigkeit des Blutes mitgetheilt.

Hämoglobin.

F. Hoppe-Seyler hat die Resultate Seiner Untersuchungen (2) über Blut in einer ausführlichen Abhandlung (3) zusammen zu stellen begonnen, welcher wir zur Ergänzung der früheren Berichte noch das Folgende entnehmen. — Die Trennung der Blutkörperchen vom Plasma läßt sich am Besten durch Mischen des frischen, 10 Minuten lang geschlagenen und durch ein leinenes Tuch filtrirten Blutes mit dem 10fachen Volum einer Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 9 Vol. destillirten Wassers, und wiederholtes Auswaschen des abgeschiedenen Magma's mit derselben Flüssigkeit erreichen. — Um die Bestandtheile der Blutkörperchen (welche bei allen Wirbelthieren vorwiegend Hämoglobin, in kleinerer Menge Eiweißstoffe, die bei der Lösung in Fibrin übergehen, Cholesterin, eine phosphorsäurereiche in Wasser quellende Substanz, Chlorkalium und phosphors. Natron enthalten) zu isoliren, schüttelt man am Besten das ausgewaschene Magma mit wenig Wasser und dem 4- bis 10fachen Volum Aether, zieht den Aether nach mehrstündigem Stehen ab, entfernt alles Cholesterin durch wiederholtes Schütteln mit Aether und filtrirt die rothe wässerige Flüssigkeit. Auf dem Filtrum bleiben die geronnenen Albuminstoffe und bei Hunde-, Meerschweinchen- und Rattenblut auch Hämoglobinkrystalle zurück; in die ätherische Lösung geht nebst allem Cholesterin ein Theil der phosphorsäurehaltigen Substanz, in die wässerige der Rest der letzteren, das Hämoglobin,

(1) Medic.-chem. Unters. I, 265. — (2) Jahresber. f. 1857, 555; f. 1864, 653; f. 1865, 664, 745; f. 1866, 738 ff. — (3) Medic.-chem. Unters. I, 169; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 243.

die Alkalisalze und (noch unbekannte) stickstoffhaltige Extractivstoffe über. — *Krystallisirtes Hämoglobin* (Oxyhämoglobin). Bei Anwendung von Hunde-, Meerschweinchen-, Ratten- und Eichhörnchenblut verwandelt sich die so erhaltene wässrige Lösung in niedriger Temperatur sogleich zum größten Theil in einen Brei von Hämoglobinkrystallen. Aus Vögelblut erhält man dieselben, indem man die in der angegebenen Weise dargestellte tiefrothe klare Lösung auf 0° abkühlt, unter Umrühren mit $\frac{1}{4}$ Vol. 80procent. Alkohol, der gleichfalls auf 0° abgekühlt wurde, mischt und nun bei einer Temperatur von -5 bis -10° einige Tage der Ruhe überläßt. Zur Reinigung werden die auf einem Filter gesammelten Krystalle mit einer abgekühlten Mischung von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser rasch gewaschen, im Filter gepreßt, je nach ihrer Löslichkeit in dem 5- bis 30fachen Volum Wasser zerrührt, im Wasserbad auf 30 bis 40° erwärmt und schnell filtrirt. Man kühlt die Lösung dann auf 0° ab, schüttelt sie mit Luft, mischt sie mit $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol und überläßt sie der Krystallisation. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung (die auch auf die aus Hunde- und anderem Blut bei Zusatz von Aether ausgeschiedenen Krystalle anwendbar ist) erhält man das Hämoglobin rein, als teigige Masse von zinnoberrother Farbe, die unter 0° getrocknet ein hellziegelrothes Pulver giebt. Aus manchem Blut, insbesondere dem des Menschen, des Rindes, Schafes und Schweins läßt es sich nach diesem Verfahren nicht in größerem Mafsstabe erhalten (es bildet sich höchstens ein amorpher Niederschlag) und die Darstellung gelingt überhaupt nur bei starker Winterkälte gut. Ueber 0° färben sich die Lösungen bald durch Zersetzung dunkel und die Krystallisation erfolgt dann nur schwierig. Versetzt man die unter 0° abgekühlte Lösung allmählig mit sehr stark abgekühltem Alkohol, so scheidet sich amorphes Hämoglobin ab, das zwar in Wasser löslich ist, aber durch Alkohol wieder amorph gefällt wird. Alle anderen Darstellungs-

Hämoglobin. weissen fand Hoppe-Seyler weniger zweckmäßig. — Das *amorphe Hämoglobin* wird im nicht ganz reinen Zustande aus den oben genannten Blutarten in folgender Weise erhalten. Man schüttelt das defibrinirte Blut oder besser die isolirten Blutkörperchen mit Wasser und Aether, fällt nach der Abscheidung des Aethers die wässrige Lösung mit Bleiessig, filtrirt rasch ab und scheidet aus dem Filtrat das Blei durch kohlens. Kali. In die eiskalt gehaltene Lösung trägt man nun pulveriges kohlens. Kali bis zur vollständigen Fällung des Farbstoffs ein, wäscht denselben bei 0° mit einer fast gesättigten Lösung von kohlens. Kali aus und presst ihn zwischen Papier. Durch Diffusion in Wasser kann der größte Theil des kohlens. Kali's entfernt werden, wobei aber leicht theilweise Zersetzung eintritt. In derselben Weise lässt sich das amorphe Hämoglobin auch aus der Lösung der Hämoglobinkrystalle fällen. Versetzt man die Lösung (statt mit kohlens. Kali) mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so wird ein Theil des Hämoglobins in Wasser unlöslich und durch dasselbe später zersetzt. — Für wiederholt umkrystallisirtes, bei 110 bis 120° getrocknetes Hämoglobin aus Hundeblut I und Gänseblut II fand Hoppe-Seyler jetzt die folgende Zusammensetzung :

	C	H	N	S	Fe	O	PO ₅	Summe
I	53,85	7,32	16,17	0,39	0,43	21,84	—	100,00
II	54,26	7,10	16,21	0,54	0,43	20,69	0,77	100,00.

Die im Vacuum bei 0° getrockneten Krystalle erfahren bei 110 bis 120° noch einen hauptsächlich von Wasser, zum Theil aber von locker gebundenem Sauerstoff herrührenden Gewichtsverlust, der für die Krystalle des Hundeblutes 3,4 pC., für die des Gänseblutes 7,2 pC. betrug.

Hämoglobin verbindet sich mit Kohlenoxyd, Stickoxyd und Blausäure. Zur Darstellung des krystallisirten *Kohlenoxydhämoglobins* leitet man durch die wässrige Lösung der Blutkrystalle, der Blutkörperchen oder auch des defibrinirten Blutes unter öfterem Umschütteln einen Strom Kohlen-

oxydgas, kühlt die Flüssigkeit auf 0° ab, mischt sie mit $\frac{1}{4}$ ^{Hämoglobin.} Vol. Alkohol und überläßt sie bei oder unter 0° der Ruhe. Man erhält so gewöhnlich große etwas bläulichroth gefärbte Krystalle, die weniger löslich und weniger leicht zersetzbar sind als die des sauerstoffhaltigen Hämoglobins, mit welchen sie in der äußeren Form übereinstimmen. Die ebenfalls bläulichrothe Lösung giebt im Vacuum in der Wärme ihren Kohlenoxydgehalt allmähig ab (100 Grm. der trockenen Verbindung lieferten 10,2 CC. Kohlenoxyd). Leitet man in die Lösung des Kohlenoxydhämoglobins bei möglichstem Luftabschluß Stickoxyd ein, so wird dasselbe unter Bildung krystallisirbarer *Stickoxydhämoglobinverbindungen* zersetzt. Auch der Sauerstoff des Oxyhämoglobins wird durch Stickoxyd, wie Hoppe-Seyler jetzt berichtet, abgeschieden (1). Uebrigens ist die Menge des vom arteriellen Blut absorbirbaren Gases gering. Blut aus der Crural-arterie des Hundes nahm nach Zusatz von Barytwasser 25,4 bis 27,6 Vol.-pC., defibrinirtes Hundeblood 23 Vol.-pC., defibrinirtes Rindsblut 31,8 Vol.-pC. (auf 0° und 1 Meter Druck berechnet) auf. Mit Stickoxyd gesättigtes Blut zeigt zwar dieselben beiden Absorptionsstreifen wie das sauerstoffhaltige; das ganze Spectrum ist aber gleichzeitig verdunkelt und der Gang der Aufhellung bei Verdünnung der Lösung von dem des Oxyhämoglobins verschieden. — *Cyanwasserstoffhämoglobin*. Aus einer mit Blausäure versetzten concentrirten Lösung von Meerschweinchen- oder Hundeblood scheiden sich nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol durch Abkühlung auf 0° Krystalle ab, welche von denen des Oxyhämoglobins nicht zu unterscheiden sind, aber auch nach wiederholtem Umkrystallisiren und nach dem Trocknen im Vacuum noch Blausäure enthalten, die durch Destillation mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Diese

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 668.

Hämoglobin. Verbindung ist beständiger als das reine Oxyhämoglobin und ihre Lösung verdunkelt sich über 0° nur unerheblich. Gleichwohl wird das Absorptionsspectrum des Blutes durch Zusatz von Blausäure nicht geändert. Schließt man eine Lösung von Blut oder von Oxyhämoglobin mit einigen Tropfen Blausäure und nur sehr wenig Luft in eine Glasröhre ein, so zeigt sie nach Monaten noch die beiden Absorptionsbänder des Oxyhämoglobins, während ohne Blausäurezusatz schon nach wenigen Tagen nur noch die Streifen des reducirten Hämoglobins sichthar sind. Cyanquecksilber wirkt ähnlich wie Blausäure conservirend auf Hämoglobin, während alle anderen Quecksilbersalze, eben so wie alle Säuren dasselbe zerstören. Die Blutkörperchen selbst scheinen übrigens nach Hoppe-Seyler keine Blausäure aufzunehmen.

Nach F. Nawrocki (1) wirkt Schwefelammonium auf Hämoglobin zwar zuerst reducirend, dann aber rasch zersetzend. Eine mit $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefelammonium (dem gewöhnlichen Reagens) versetzte Hämoglobinlösung zeigt einen dunkeln Streifen im Roth an der Linie C, der breite Reductionsstreifen (zwischen D und E) wird schmaler und scharf begrenzt und später tritt ein zweiter breiterer Streifen auf, der die Linie E deckt und nach b überragt. Nach dem Erscheinen dieser Streifen, welche in etwa 24 Stunden wieder verschwinden, lassen sich die des Oxyhämoglobins durch Schütteln mit Luft nicht mehr hervorrufen.

Nach W. Preyer (2) bringt auch Mehrfach-Schwefelkalium in Oxyhämoglobinlösungen die beiden Streifen des Spectrums zum Verschwinden, worauf zuerst der Streifen des reducirten Hämoglobins erscheint, später aber, besonders nach gelindem Erwärmen ein schwarzer scharf

(1) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 177 in Chem. Centr. 1867, 689; Zeitschr. anal. Chem. VI, 285. — (2) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 259, 274 in Chem. Centr. 1867, 692 ff.; Zeitschr. anal. Chem. VI, 288, 289.

begrenzter Streifen von $D^{7/20}$ bis $^{12/20}$ zu E, und ein schwächerer von $D^{11/20}$ bis $E^{5/8}$ zu b. Die Streifen verschwinden in der Siedehitze indem das Spectrum schattig wird, kehren aber bei rascher Abkühlung wieder. Kohlenoxydhämoglobinlösungen werden durch Schwefelkalium nur in der Siedehitze verändert und geben dann nach dem Erkalten ebenfalls die genannten beiden Streifen. — Verdünnte oder concentrirte Lösungen von Cyankalium bleiben in der Kälte ohne Einwirkung auf das optische Verhalten des Hämoglobins. Erwärmt man die Mischung auf die Körpertemperatur, so verschwinden die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen und es erscheint ein breites Band, das dem Violett etwas näher liegt als das des reducirten Hämoglobins. In dieser Lösung, die einen gelblichen Farbenton hat, sehr haltbar ist und beim Erhitzen nicht coagulirt, lassen sich durch Einleiten von Sauerstoff die Streifen des Oxyhämoglobins nicht mehr hervorrufen. (Vgl. über den Grund dieses Verhaltens S. 804.) Auf Zusatz von Schwefelammonium verschwindet das breite Band und ein neues Spectrum mit zwei Streifen, von $D^{5/20}$ bis $^{10/20}$ zu E und $D^{15/20}$ zu E bis $E^{2/4}$ zu b erscheint, welches dem des Kohlenoxydhämoglobins sehr ähnlich ist (die Streifen des letzteren liegen $D^{6/40}$ bis $^{17/40}$ zu E und $D^{27/40}$ zu E bis $E^{7/8}$ zu b). Läßt man nun Sauerstoff einwirken, so erscheint das breite Band auf's Neue und nach abermaligem Zusatz von Schwefelammonium wieder die beiden anderen Streifen; die Lösung gerinnt alsdann auch durch Erwärmen. Mit Blausäure und Schwefelammonium treten dieselben Erscheinungen: Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen, Erscheinen des breiten Bandes (Spectrum erster Ordnung) und hierauf der beiden Streifen (Spectrum zweiter Ordnung) ebenfalls nur nach dem Erhitzen und unter Abscheidung von Schwefel ein. Durch Einleiten von Sauerstoff werden dieselben bis zum vorübergehenden Auftreten der Oxyhämoglobinstreifen umgekehrt. Preyer schließt hieraus, daß die Verbindungen der Blausäure und des

Hämoglobin. Cyankalium mit Hämoglobin auch Sauerstoff enthalten, der zwar an Schwefelammonium abgegeben wird, aber fester gebunden ist als derjenige im Oxyhämoglobin, und daß bei Gegenwart von Blausäure oder Cyankalium das Hämoglobin nicht in Oxyhämoglobin übergehen kann. — In der wässerigen Lösung des Kohlenoxydhämoglobins verschwinden auf Zusatz von Cyankalium die charakteristischen Absorptionsstreifen erst beim Erwärmen über 40°, wo das erwähnte breite Band auftritt, das auf Zusatz von Schwefelammonium in der angegebenen Weise weiter verändert wird; durch Schütteln mit Luft läßt sich das breite Band und zuletzt das Kohlenoxydhämoglobinspectrum wieder hervorrufen. Blausäure und Schwefelammonium geben in der Wärme dieselbe Reaction, in der filtrirten mit Luft geschüttelten Lösung treten aber zuletzt die Streifen des Oxyhämoglobins wieder auf. — Nach Hoppe-Seyler (1) erfolgt die Einwirkung des Schwefelkaliums und Schwefelammoniums auf Oxyhämoglobin nur bei Gegenwart von freiem Alkali und beruht auf der Bildung und Reduction des Hämatins. Eben so gehört nach Nawrocki (2) das nach dem Erwärmen von mit Cyankalium versetzter Hämoglobinlösung auftretende breite Absorptionsband nicht dem Hämoglobin, sondern dem Hämatin an. Man erhält dasselbe sogleich und in der Kälte, wenn vor dem Zusatz von Cyankalium die Hämoglobinlösung durch Aetzkali zersetzt wurde.

Hämatin. Mischt man nach Nawrocki (3) verdünntes Blut mit etwas Essigsäure und dem gleichen Volum Aether, so nimmt dieser fast die ganze Menge des Hämatins auf und zeigt das Absorptionsspectrum desselben (einen Streifen der mit C zusammenfällt, einen zweiten vor E und einen dritten schwächeren zwischen b und F) viel deutlicher als

(1) Med.-chem. Unters. I, 299. — (2) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 545 in Chem. Centr. 1867, 695. — (3) In der S. 802 angef. Abhandlung.

die mit Essigsäure versetzte Blutlösung selbst. — Alkalische Hämatinlösungen (Häminkristalle oder Wittich'sches Hämatin (1) in Ammoniak gelöst) geben ein Spectrum mit einem zwischen C und D liegenden Streifen; nach der Behandlung mit Eisenoxydul- oder Zinnchlortrlösung (2) aber zwei andere, die beim Schütteln mit Luft nicht verschwinden und auch in der rothen ätherischen Lösung (durch Mischen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Eisessig und Aether erhalten) noch einige Zeit sichtbar sind, in dieser aber später wieder in die drei Streifen der normalen Hämatinlösung übergehen. Versetzt man dagegen die alkalische Hämatinlösung mit Schwefelammonium, so zeigt die Lösung dieselben Streifen wie das Hämoglobin bei gleicher Behandlung, und Aether nimmt aus derselben bei Zusatz von Essigsäure nichts mehr auf. Auch sehr verdünnte Lösungen von gefaultem Blut geben diese Reaction mit Schwefelammonium noch deutlich.

Hämin.

Zur Darstellung der Häminkristalle fand Hoppe-Seyler (3) die folgende Modification des Verfahrens von Gwosdew (4) zweckmäfsig. Man coagulirt Blut durch Eintragen in Alkohol oder kochendes Wasser, übergießt das abfiltrirte noch feuchte Coagulum mit Alkohol, dem einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt wurden, digerirt in der Wärme und filtrirt. Die braune Lösung wird mit einer gesättigten Lösung von essigs. Natron versetzt, sodann nahezu mit kohlens. Natron gesättigt und zur Abscheidung des Hämatins, wenn diese nicht erfolgt sein sollte, entweder Wasser zugesetzt oder Alkohol abdestillirt. Der abfiltrirte, ausgewaschene und an der Luft getrocknete Niederschlag ist zur Behandlung mit Chlornatrium und Essigsäure geeignet. Derselbe löst sich langsam in verdünntem Ammoniak, sowie in (mit kohlens. Kali

(1) Jahresber. f. 1854, 692. — (2) Jahresber. f. 1864, 652. —

(3) Med.-chem. Unters. I, 298; Chem. Centr. 1867, 697; Zeitschr. Chem. 1868, 288; Bull. soc. chim. [2] X, 311. — (4) Jahresber. f. 1866, 746.

entwässertem) Alkohol und die Lösung zeigt die Spectralreactionen des Hämatins sehr gut. — Durch längeres Behandeln des Hämatins (oder des Hämins) mit Alkalien oder Ammoniak in der Wärme geht dasselbe in einen Körper über, dessen saure alkoholische, so wie auch die alkalische Lösung schmutzig olivengrün, in dickeren Schichten dunkelroth ist und nach der Behandlung mit Reductionsmitteln das Spectrum des reducirten Hämatins nicht giebt. Auch läßt sich aus derselben kein Hämin mehr erhalten.

Einwirkung
verschiede-
ner Substan-
zen auf den
Organismus.

Diakonow (1) überzeugte sich, mittelst Nitroprussidnatrium, daß in der wässerigen, vom Eiweiß befreiten Lösung der Salze des Blutserums und in diesem selbst durch Schwefelwasserstoff etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall gebildet wird, analog wie in einer Lösung von kohlenst. oder phosphors. Alkali. Leitet man Luft durch die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung, so gehen die Schwefelverbindungen nach und nach in unterschweflige. und schwefels. Salz über und es ist anzunehmen, daß der Sauerstoff des Oxyhämoglobins dieselbe Wirkung ausübt.

Koschlakoff und H. Popoff (2) kommen durch Versuche über die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf das Blut und seine Pigmente zu dem Resultat, daß sowohl Hämoglobin wie auch Hämatin, jedoch ohne vorherige Reduction, durch das reine Phosphorwasserstoffgas zersetzt werden, und daß somit die giftige Wirkung nicht auf einer Reduction des Bluthämoglobins beruhen könne.

F. Hoppe-Seyler (3) theilt das Ergebniss einiger von Zaleski angestellten Versuche mit, über den Einfluss, welchen kleine häufig wiederholte Dosen von Blausäure auf die Körpertemperatur ausüben. Die Blausäure bewirkt bekanntlich bei ihrer Einführung in den thierischen Organismus eine hellrothe Farbe des Venenbluts durch den

(1) Med.-chem. Unters. I, 251. — (2) Aus dem Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 403 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 495. —

(3) Med.-chem. Unters. I, 258; Bull. soc. chim. [2] IX, 149.

arteriellen Sauerstoff, den der Blutfarbstoff beim Durchgang des Bluts durch die Capillaren nicht verloren hat. Es war hiernach zu erwarten, daß die normalen Oxydationsprozesse im Organismus und damit die Wärmeproduction wesentlich verringert werde und daß die Blausäurevergiftung eine nicht unbedeutende Erniedrigung der Körpertemperatur als Begleiterscheinung zeigen müsse. In der That fiel bei einem Kaninchen die (nach dem Anbinden constante) Körpertemperatur von 38°,1 bei allmählicher und wiederholter Vergiftung (und darauf folgender Erholung) mit verdünnter Blausäure im Verlaufe von je 43 bis 56 Minuten auf 35°,6 bis 35°,1.

Wirkung
verschiede-
ner Substan-
zen auf den
Organismus.

Nach C. F. Schönbein (1) wird sowohl die katalytische Wirksamkeit des defibrinirten mit Wasser verdünnten Blutes und der vegetabilischen Substanzen auf Wasserstoffsuperoxyd, als die gährungserregende Wirkung der Hefe schon durch kleine Mengen von Blausäure geschwächt oder vorübergehend aufgehoben; beide kehren aber an der Luft mit dem Verdunsten der Blausäure wieder. Gleichzeitig ist auch die physiologische Thätigkeit dieser organischen Gebilde paralysirt; Samen, die kurze Zeit in verdünnter Blausäure eingeweicht waren, haben ihre Keimfähigkeit wenigstens für einige Zeit verloren. Schönbein hält es auf Grund dieser Beobachtungen für wahrscheinlich, daß die Blausäure im thierischen Körper die Blutkörperchen lähmt und den Tod durch Erstickung bewirkt. — Blausäurehaltiges Blut nimmt auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine dunkelbraune Färbung an, welche z. B. in einer Mischung von 50 Grm. Blut und 450 Grm. Wasser schon mit 5 Milligr. Blausäure eintritt und selbst bei 7facher Verdünnung (wenn die Mischung demnach nur $\frac{1}{800000}$ Blausäure enthält) noch deutlich sichtbar ist. Solches gebräunte Blut giebt ein Absorptionsspectrum, in welchem nur noch

(1) N. Report. Pharm. XVI, 605.

Wirkung
verschiede-
ner Substan-
zen auf den
Organismus.

das Roth erscheint, die charakteristischen Streifen des Blutspectrums aber fehlen, während Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd für sich das Blutspectrum nicht verändern. Schönbein empfiehlt hiernach Blutlösung und Wasserstoffhyperoxyd als das empfindlichste Reagens für Blausäure. Auffallend und für diese Prüfung insbesondere zu beachten ist, daß die angegebenen Erscheinungen bei dem Blut sämmtlich nicht eintreten, wenn das Wasserstoffhyperoxyd zuerst und die Blausäure später zugesetzt wird.

Tolmatscheff (1) hat Versuche über die Wirkung von Quecksilberpräparaten (Quecksilberacetamid und Cyanquecksilber) auf den thierischen Organismus bei subcutaner Injection wie bei innerer Anwendung beschrieben.

Diakonow (2) überzeuete sich durch Injectionsversuche mit indigschwefels. Natron, daß das Verhalten dieses Salzes nicht geeignet ist, den Ort zu bestimmen, an welchem im thierischen Körper die normalen Oxydationsprocesse erfolgen, sofern die Indigschwefelsäure im Organismus nur äußerst langsam zersetzt und mit großer Leichtigkeit durch Harn und Galle ausgeschieden wird.

A. Strauch (3) fand bei Versuchen über die Wirkung des Caffeins, daß bei Katzen, Kaninchen und Meerschweinchen nach einer Gabe von 0,375 bis 0,5 Grm. der Tod innerhalb $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden eintrat. — In dem Blut des vergifteten Thieres läßt sich das Caffein durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Chloroform und des darin löslichen Theils mit Chlorwasser nach der Angabe von Schwarzenbach (4) erkennen.

Gehirn.

Nach einer vorläufigen Angabe von Baeyer und Liebreich (5) ist das Protagon ein Glucosid, welches bei der Spaltung neben reichlichen Mengen von Trauben-

(1) Med.-chem. Unters. I, 279, 285. — (2) Ebendasselbst 245. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 174; Zeitschr. anal. Chem. VI, 503. — (4) Jahresber. f. 1861, 871. — (5) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXXIX, 183 in Chem. Centr. 1867, 409.

zucker, Glycerin und Phosphorsäure, eine in mikroskopischen Nadeln krystallisirende, mit Wasser aufquellende Neurinverbindung liefert.

Einer Abhandlung von H. Köhler (1) über die Bestandtheile des Gehirns entnehmen wir die nachstehenden Angaben, welche von denen Liebreich's (2) wesentlich abweichen. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol bei 35 bis 40° lassen sich dem frischen Gehirn Ameisensäure, eine flüchtige fette Säure mit mehr als 6 At. Kohlenstoff, Milchsäure, Inosit, Hypoxanthin, Albumin und Cholesterin (dem menschlichen Gehirn auch Kreatin) entziehen; von den Zersetzungsproducten des Protagons (Glycerinphosphorsäure, Stearinsäure und Neurin) findet sich kein einziges in der Lösung. Erschöpft man nun das mit Alkohol behandelte Gehirn in der Kälte mit Aether und vermischt den Auszug, nach dem Abdestilliren des meisten Aethers, mit absolutem Alkohol, so wird ein als *Myeloidin* bezeichneter neutraler phosphorhaltiger Körper gefällt, dessen wässerige Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag von der Formel $C_{40}H_{70}Pb_2NP\Theta_{10}$ giebt. Die von dem Myeloidin abfiltrirte Lösung soll, neben Cholesterin, eine zweite phosphorhaltige Verbindung, die *Myeloidinsäure* enthalten, deren Bleiverbindung der Formel $G_{74}H_{135}Pb_{10}NP\Theta_{35}$ entspreche. — Zersetzt man das in Alkohol vertheilte Myeloidinblei mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat bei 100°, so bleibt eine röthliche zähflüssige Substanz, die *Neurolsäure*, $G_{50}H_{90}P\Theta_{17}$, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und beim Erwärmen mit Wasser in eine graue flockige, mit Jodwasser oder Schwefelsäure violett werdende Substanz übergeht. Die Neurolsäure wird durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser zersetzt und durch

(1) Aus der Inauguraldissertation: *De Myelini quod vocant constitutione chemica disquisitio*; Halae 1867; Arch. f. pathol. Anat. XLV, 365; Chem. Centr. 1867, 406, 1022; Bull. soc. chim. [2] IX, 894. —

(2) Jahresber. f. 1865, 647.

Gehirn. Quecksilberchlorid und Gerbsäure gefällt; unter dem Mikroskop erscheint sie als ölarartige Tropfen, die in Berührung mit Wasser unter Bildung der Myelinformen aufquellen. — Der in kaltem Aether unlösliche Theil des Gehirns soll, nach Köhler, neben anderen Körpern eine stickstoff- und phosphorfreie Verbindung, das *Myelomargarin*, $C_{17}H_{36}O_8$, enthalten. Es wird durch Auskochen des mit Aether erschöpften Gehirns mit Alkohol, Lösen des aus dem erkaltenen Filtrat sich abscheidenden Pulvers zuerst in schwefelsäurehaltigem, dann in reinem Alkohol, Vermischen mit Ammoniak und Zersetzen der weissen pulverigen Ammoniakverbindung mit Salzsäure dargestellt. Es ist ein weisses, sich fettig anführendes Pulver, löslich in Wasser, Alkohol und Aether und nur durch Bleiessig, basisch-essigs. Kupfer und Platinchlorid (?) fällbar.

S. W. Moore (1) hat einige dürftige Beobachtungen über eine krystallinische Substanz mitgetheilt, welche sich aus anatomischen Gehirnpräparaten abgesetzt hatte. Die wachsartige, bei 103° schmelzende, aus Alkohol in Körnern krystallisirende Substanz ergab bei der nicht weiter controlirten Analyse einen Gehalt von 43,79 pC. Kohlenstoff, 8,09 pC. Wasserstoff und 48,12 pC. Sauerstoff.

Milch. Tolmatscheff (2) ermittelte die Zusammensetzung von Kuh-, Hunde- und Frauenmilch nach dem von Hoppe-Seyler (3) angegebenen Verfahren. Da die Frauenmilch durch Essigsäure nicht gerann, so wurde Casein und Albumin gemeinschaftlich durch Alkohol gefällt, oder es wurde die Milch mit krystallisirter schwefels. Magnesia gesättigt und dem abfiltrirten, mit einer concentrirten Lösung desselben Salzes gewaschenen Niederschlag das Fett durch Aether entzogen. Es wurde gefunden in 1000 Th. A für Kuhmilch; B für Hundemilch; C für Frauenmilch :

(1) Chem. News XVI, 132. — (2) Med.-chem. Unters. I, 272; Zeitschr. Chem. 1868, 254; Chem. Centr. 1868, 148; Bull. soc. chim. [2] X, 306. — (3) Handb. der physiol. und path.-chem. Anal. (2. Aufl.), 356.

	Casein	Albumin	Fett	Zucker	Milch.
A	1	84,780	4,240-4,075	82,805	52,56
	2	86,640	4,260-4,225	28,500	51,12
	3	—	5,040-5,075	—	50,40
	Mittel	85,710	4,485	80,402	51,36
B	1	55,20	29,92	107,70	30,52
	2	39,42	39,67	128,44	33,76
	Mittel	47,31	34,795	118,07	32,14
C	1	41,88	24,71	43,3	
	2	20,50	31,77	57,6	
	3	20,77	29,39	59,0	
	4	11,04	17,13	62,6	
	5	12,79	3,37	16,21	35,6
	Mittel	22,51	23,83	51,6	

Der Gehalt an Cholesterin in der Frauenmilch betrug im Mittel 0,0318 pC.; der (aus dem Phosphor berechnete) Gehalt an Protagon im Aetherauszug im Mittel 0,107 pC. — Im Anschluß an vorstehende Analysen theilt Hoppe-Seyler noch folgende, von Nast D für Ziegen- und E für Kuhmilch gefundene Zahlen mit:

	Casein	Albumin	Fett	Zucker
D	1	28,75	1,00	58,75
	2	31,50	1,50	58,50
E	1	11,75	3,25	52,50
	2	15,00	3,00	49,50
	3	17,00	2,90	48,00
	4	—	3,50	—

J. Dogiel (1) hat in der frischen Ochsen-galle die Anwesenheit von Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen. Man erhält dieselben, wenn man die von Schleim befreite Galle durch Kochen mit Barytwasser zersetzt und nach Ausfällung der Cholsäure und des Baryts durch Schwefelsäure das saure Filtrat der Destillation unterwirft. Die Galle enthält diese Säuren theils als Salze, theils als Glyceride, sofern sie sowohl aus dem in Aether löslichen wie auch aus dem darin unlöslichen Theil der Galle gewonnen werden können.

Galle.

(1) J. pr. Chem. CI, 298; Zeitschr. f. Biologie 1867, 118; Zeitschr. Chem. 1867, 509; Chem. Centr. 1868, 431; Zeitschr. anal. Chem. VII, 396; N. Rep. Pharm. XVI, 559; Bull. soc. chim. [2] VIII, 440.

Galle.

B. Otto (1) hat einen Beitrag zur Kenntniss der Fischgalle geliefert. Die bis jetzt untersuchten Fischgallen, der Steinbutte (*Pleuronectes maximus*), des Kabeljau (*Gadus Morrhua*), des Hechts (*Esox Lucius*), des Barsch (*Perca fluviatilis*), des Wels (*Silurus*) und des Stör (*Accipenser*), gleichen sich alle darin, dass sie keine eigenthümliche Gallensäure, sondern vorwiegend taurochols. Salze und keine oder nur geringe Mengen von glycochols. Salzen enthalten, deren Base bei den Seefischen vorzugsweise Kali, bei den Süßwasserfischen Kali und Natron ist. — Die frische Galle des im Greifswalder Bodden vorkommenden Hornfisches (*Bellone vulgaris*) ist nach Otto eine dickliche, nicht fadenziehende, schwach alkalische Flüssigkeit von eigenthümlichem Fischgeruch und gelbbrauner Farbe. Sie giebt mit salpetriger Säure die Reaction auf Gallenfarbstoffe. Nach der Entfernung des Schleims durch absoluten Alkohol und der Entfärbung durch Thierkohle bewirkt Aether einen pflasterartigen, beim Stehen in ein Haufwerk wawellitartiger Krystalle übergehenden Niederschlag, welcher 6,2 pC. Schwefel, 3,3 pC. Stickstoff, 3,7 pC. Natrium und 2,0 pC. Kalium und danach also vorzugsweise Taurocholsäure enthält. In Uebereinstimmung hiermit wurden als Zersetzungsproducte des Bleiniederschlags durch Kochen mit Barytwasser neben wenig Ammoniak und Glycocoll hauptsächlich Taurin und Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_6 + H_2O$, erhalten.

Bestandtheile
der Nebennieren.

F. Holm (2) untersuchte die Nebennieren des Rindes nach dem von Städeler (3) angegebenen Verfahren. Die vom Fett befreiten frischen Nebennieren wurden mit Glaspulver zerrieben, mit 2 Vol. starkem Weingeist digerirt und das vom Weingeist befreite Filtrat successiv mit Bleizucker, Bleiessig und (in der Siedehitze) mit essigs. Kupfer

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 352; Zeitschr. Chem. 1867, 690; J. pr. Chem. CIV, 503; Chem. Centr. 1868, 910; Bull. soc. chim. [2] X, 60. — (2) J. pr. Chem. C, 150; Zeitschr. Chem. 1867, 413; Chem. Centr. 1867, 670. — (3) Jahresber. f. 1860, 579.

gefällt. Der Niederschlag durch Bleiessig enthielt viel Inosit, aber keine Harnsäure; der Kupferniederschlag war frei von Xanthin, enthielt aber viel Hypoxanthin; die vom Kupferniederschlag abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff von den Metallen befreite Flüssigkeit enthielt Taurin, wahrscheinlich auch etwas Leucin und einen violetten, leicht in angesäuertem Wasser aber nicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol löslichen Farbstoff. Aus der gelben sauren Lösung wird derselbe durch Ammoniak vollständig als violette Flocken abgeschieden.

A. Buligin sky (1) hat die Bedingungen zu ermitteln versucht, unter welchen das von Städeler (2) nachgewiesene Phenol als Bestandtheil des Harns auftritt. Es ist darin weder in freiem Zustande noch an ein Alkali gebunden vorhanden, denn bei der Destillation des Harns für sich findet sich nichts davon in dem Destillat und aus einer Lösung von Phenol in einer alkalischen Flüssigkeit entweicht beim Verdampfen oder Destilliren der ganze Phenolgehalt mit den Wasserdämpfen. Das Phenol bildet sich dagegen, wie dies auch aus Städeler's Angaben zu ersehen ist, aus einem bis jetzt unbekannten Bestandtheil des Harns durch die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und zwar sehr leicht, selbst ohne Mitwirkung von Wärme. Schüttelt man frischen, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Kuhharn mit Aether, so hinterlässt der letztere neben einer krystallinischen Substanz (Hippursäure) rothbraune ölige Tropfen, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid sich blau färbt. Uebersättigt man den vorher mit Schwefelsäure sauer gemachten (und in diesem Zustand an den Aether Phenol abgebenden) Harn mit kohlen. Natron, so lässt sich jetzt in dem Aetherauszug kein Phenol nachweisen. Eben so wenig findet sich dasselbe im De-

Harn.

(1) Med.-chem. Unters. I, 284; Zeitschr. Chem. 1868, 286; Bull. soc. chim. [2] X, 812.

Harn. stillat, wenn man abgedampften Kuhharn mit verdünnter oder concentrirter Essigsäure erhitzt. Durch Essigsäure läßt sich indessen aus dem verdampften Harn keine Hippursäure abscheiden, während doch die hippurs. Salze sehr leicht durch Essigsäure zersetzt werden. Fällt man den Harn nacheinander mit neutralem und basisch-essigs. Blei und Ammoniak, so findet sich der phenolbildende Körper stets im Filtrat, während die Bleiniederschläge bei der Destillation mit Schwefelsäure ein aromatisch riechendes, phenolfreies Destillat liefern. Beim Ausziehen des abgedampften Harns mit absolutem Alkohol geht die phenolbildende Substanz gänzlich in Lösung, während durch Aether nichts davon entzogen wird. Buligin sky nimmt an, daß der phenolliefernde Körper des Harns erst in den Nieren entstehe, sofern geschlagenes Blut, wenn es in gleicher Weise wie der Harn auf Phenol untersucht wird, keine Spur davon giebt; eben so scheint die Nahrung von Einfluß zu sein, da aus Hundeharn niemals und aus Kaninchenharn nur bei gleichzeitig vorhandener Hippursäure Phenol erhalten wird. — Destillirt man abgedampften Kuhharn mit Salzsäure, so finden sich in dem Destillat nicht unbeträchtliche Mengen von Essigsäure und Ameisensäure, letztere in kleiner Menge auch in dem Destillat eines jeden Harns.

Nach Versuchen von O. Schultzen und B. Nauyn (1) über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe im thierischen Organismus enthält der Harn von Menschen und Thieren nach dem Genuß von 100 bis 120 Tropfen Benzol nachweisbare Mengen von Phenol; bei einer Gabe von 2 bis 3 Grm. Toluol fand sich eine ansehnliche Quantität Hippursäure und nach dem Genuß von Xylol Tolursäure, welche letztere indessen in ihren Eigenschaften nicht mit der Säure übereinstimmt, die nach

(1) Aus dem Arch. f. Anat. 1867, Heft 3 in Chem. Centr. 1867, 706; Zeitschr. Chem. 1868, 29.

Kraut's Beobachtung (1) in Folge des Genusses von Toluylsäure entsteht. Sie war, wie auch das Barytsalz, unkrystallisirbar; das Zinksalz, $G_{10}H_{10}ZnN\Theta_3 + 2H_2\Theta$, krystallisirt in weissen silberglänzenden Blättchen, das Kupfersalz, $G_{10}H_{10}CuN\Theta_3 + 3H_2\Theta$, in blaugrünen Drusen mikroskopischer stern- oder garbenförmig gruppirter Nadeln; das Silbersalz ist ein käsiger, aus heifser Lösung in undeutlich krystallinischen Körnern sich absetzender Niederschlag.

Der Harn von mit Phosphor vergifteten Menschen und Thieren enthält, nach O. Schultzen (2), constant grosse Mengen von Fleischmilchsäure, wenn die Vergiftung einen gewissen Grad erreicht hat, d. h. wenn deutliche Gelbfärbung der Haut, Gallenfarbstoffreaction und Eiweifsgehalt des Harns constatirt werden kann. Zur Abscheidung der Säure wird der im Wasserbade zum Syrup verdunstete Harn mit starkem Weingeist behandelt, die nach 24 Stunden abgegossene, dunkelbraun gefärbte, weingeistige Lösung verdunstet und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Aether geschüttelt. Die nach dem Verjagen des Aethers bleibende unreine Säure wird in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt und das mit Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreite Filtrat verdunstet, wo die Fleischmilchsäure als schwach gelblicher Syrup zurückbleibt.

Nach H. Huppert (3) bleibt eine Mischung von frischem, selbst sehr sauer reagirendem Harn mit einer Lösung von unterschweflgs. Natron entweder ganz klar, oder es entsteht erst nach 24 Stunden eine ganz schwache Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Er betrachtet

(1) Jahresber. f. 1856, 472. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 138; Chem. Centr. 1867, 687; Zeitschr. anal. Chem. VI, 500; Bull. soc. chim. [2] VIII, 134. — (3) Arch. der Heilk. VIII, 354; Zeitschr. anal. Chem. VI, 295; Chem. Centr. 1867, 640.

Harn. diefs als einen Beweis, daß der sauer reagirende Harn keine freie Säure, sondern nur saure Salze enthalte.

G. Lang (1) beobachtete in dem schon nach wenigen Stunden alkalisch gewordenen Harn eines Herzkranken das Auftreten eines purpurrothen Sediments so wie einer gleichen Farbe des Harns, und schließt aus einigen Versuchen, daß der Harn ursprünglich Alloxan, nach dem Alkalischwerden aber purpurs. Salze enthielt.

G. Graebe und O. Schultzen (2) haben im Anschluß an die früheren ähnlichen Versuche anderer Chemiker über das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus nachgewiesen, daß Chlorbenzoëssäure im Harn als Chlorhippursäure, $C_6H_5ClN\Theta_3$, Anissäure als Anisursäure, $C_{10}H_{11}N\Theta_4$, Zimmtsäure und Mandelsäure als Hippursäure auftreten. Nach dem Genuß von Phtalsäure enthielt der Harn keine Hippursäure, sondern wenig einer stickstoffhaltigen, sehr leicht in Wasser, schwierig in Aether löslichen Substanz; Tyrosin liefs sich weder unverändert noch als bestimmtes Zersetzungsproduct auffinden.

H. Huppert (3) hat einige Beobachtungen über das Vorkommen von Zucker im Harn Cholerakranker mitgetheilt.

J. B. Grangé (4) ermittelte in drei Fällen das spec. Gew. und den Harnstoffgehalt des Harns von an Bleichsucht leidenden Personen und fand :

I	Spec. Gew.	1,030	1,025	1,014
	Harnstoff (im Liter)	25,5	17	13,5 Grm.
II	Spec. Gew.	1,034	1,020	1,020
	Harnstoff	36,9	21,8	22 Grm.
III	Spec. Gew.	1,045	1,028	1,026
	Harnstoff	44,7	29,9	32,7 Grm.

(1) Aus dem Centralbl. f. medicin. Wissensch. 1867, 83 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 294. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 345; Zeitschr. Chem. 1867, 417; Bull. soc. chim. [2] IX, 243; Ann. ch. phys. [4] XI, 506. — (3) Arch. der Heilkunde VIII, 331. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 402.

E. Schulze und A. Reinecke (1) ermittelten die Elementarzusammensetzung verschiedener thierischer Fette, so wie das Verhältniß von Fett, Membran und Wasser in dem Fettgewebe. Für das durch Ausschmelzen des verschiedenen Körperstellen entnommenen Fettgewebes erhaltene und durch Filtriren von der Membran getrennte Fett wurde im Mittel mehrerer Analysen gefunden in 100 Th. :

	C	H	O	Schmelzp.	Erstarrungsp.
1. Hammelfett	76,61	12,08	11,86	41-52°,5	24-43°
2. Ochsenfett	76,50	11,91	11,59	41-50°	gew. Temp. — 36°
3. Schweinefett	76,54	11,94	11,52	42,5-48°	gew. Temp. — 28°
4. Hundefett	76,66	12,01	11,33	40°	26°
5. Katzenfett	76,56	11,90	11,44	38°	gew. Temp.
6. Pferdefett	77,07	11,69	11,24	—	—
7. Menschenfett	76,44	11,94	11,62	41°	gew. Temp.
8. Butterfett	75,63	11,87	12,50	37°	—

Die procentische Zusammensetzung der meisten dieser, wie die Verschiedenheit des Schmelzpunktes zeigt wechselnde Mengen flüssiger und fester Glyceride enthaltenden Fette entspricht der empirischen Formel $C_{58}H_{99}O_8$. — Der Wassergehalt des Fettgewebes steht in einer bestimmten Abhängigkeit von dem Gehalt desselben an Membran; er steigt und fällt mit letzterem. Beim Fettgewebe vom Hammel ergab sich das Verhältniß von Wasser zu Membran = 5,8 : 1; bei dem vom Ochsen = 6,0 : 1; bei dem vom Schwein = 4,7 : 1. Die aus mindestens zwei chemisch verschiedenen Substanzen, wie es scheint aus leimgebendem Gewebe und sog. elastischem Gewebe, bestehende Membran des Fettgewebes enthält nach der Behandlung mit reinem und salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether in 100 Th. :

Membran vom	C	H	N	O	Asche	Summe
Hammel	50,44	7,19	15,39	26,09	0,89	100,00
Ochsen	50,84	7,57	15,85	25,19	0,55	100,00
Schwein	51,27	7,25	15,87	24,88	0,73	100,00.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 191; Zeitschr. Chem. 1867, 316; J. pr. Chem. CH, 289; Bull. soc. chim. [2] IX, 397.

Menschliche
Haut.

Werner Schmid (1) fand bei der Analyse der bei 100° getrockneten menschlichen Haut in 100 Th. :

C	H	N	S	O	Asche
44,25	6,75	12,29	1,14	32,76	2,81.

Hornhaut
des Auges.

P. Bruns (2) hat einige unvollständige Versuche über die chemische Natur der Substanz der Hornhaut des Auges beschrieben. Die durch Erhitzen mit Wasser in einem verschlossenen Rohr auf 100° erhaltene durchsichtige Lösung der Hornhaut gelatinirt beim Erkalten; war dieselbe auf 110 bis 130° erhitzt, so hat sie die Fähigkeit der Gallertbildung verloren. Gegen Essigsäure und Salzsäure verhält sich die Lösung wie Chondrin; mit Alaun giebt sie dagegen einen im Ueberschuß unlöslichen Niederschlag und eben so liefs sich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure keine Zuckerbildung nachweisen.

Nach Versuchen von D. de Luca (3) löst sich die Trübung der Hornhaut des Auges in kürzerer oder längerer Zeit durch eine wässerige Lösung oder noch besser durch in das Auge gestreutes sehr feines Pulver von Glaubersalz beseitigen.

Wolle.

E. Heiden (4) fand bei einer Bestimmung der Bestandtheile der Schafwolle : A. für die Wolle im Ganzen; B. für die Asche (mit Ausschluss der gefundenen 11,3 pC. Schwefelsäure) in 100 Th. :

	Wasser		Fett		Asche		Sand	Reine Wolle	
A	10,443		27,018		1,028		1,914	59,597.	
	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	CO ₂	Cl	PO ₅	SiO ₂
B	17,61	23,91	5,81	18,54	2,64	3,03	0,79	3,06	24,57.

Knochen.

R. Hoffmann (5) fand bei einer vergleichenden Analyse der Schienbeinknochen von an Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen, so wie der von gesunden Rindern die nachstehenden Zahlen :

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 126. — (2) Med.-chem. Unters. I, 260. — (3) Compt. rend. LXIV, 1093; Chem. Centr. 1867, 188. — (4) Landwirthschaftl. Versuchsstat. VIII, 450. — (5) J. pr. Chem. CI, 129; Chem. Centr. 1868, 448.

	Kranke spröde Knochen		Gesunde Knochen				Knochen.
	Rind	Rind	Rind	Rind	Rind	Ochs	
	I	II	III	IV	V	VI	
Organische Stoffe	31,941	30,944	30,720	34,116	36,112	35,921	
Mineralstoffe	68,059	69,056	69,280	65,884	63,888	64,079	
Phosphors. Kalk	56,965	58,450	58,252	54,992	55,462	55,886	
„ Magnesia	1,400	1,423	Spur	0,401	Spur	1,011	
Kohlens. Kalk	9,694	7,975	10,100				
„ Magnesia		0,924	0,865	9,909	8,427	5,038	
Organ. stickstoffh. Substanz*)	29,958	28,973	30,219	33,615	36,112	35,797	
Fett	1,983	1,971	0,501	0,501		0,124	
Alkalisalze u. Verl.	—	0,284	0,063	0,583	—	0,876	
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	
*) Mit Stickstoff	2,982	2,871	?	4,091	5,400	4,078	

Es ergibt sich hieraus für die spröden Knochen ein etwas größerer Gehalt an Mineralstoffen und ein beträchtlich geringerer Gehalt an Stickstoff, — oder, wie es wahrscheinlich ist, an leimgebender Substanz — als in den gesunden Knochen.

H. Huppert (1) fand bei der Analyse eines osteomalacischen Knochens (sehr biegsame Lendenwirbel von dem Becken einer Frau) in 100 Th.:

PO ₅ , 3CaO	PO ₅ , 3MgO	PO ₅ , Fe ₂ O ₃	CaO, CO ₂	Org. Subst.	Summe
18,74	2,48	2,17	2,32	74,29	100,00

Nach O. Weber (2) enthält das erweichte sauer reagierende Gewebe osteomalacischer Knochen freie Milchsäure und milchs. Kalk. Die Analyse ergab für 100 Th. des feuchten Gewebes:

Milchs. Kalk	Milchsäure	Wasser*)	Fett	Knochensubstanz
0,207	1,312	49,997	23,400	25,083

*) und lösliche Substanzen.

Die Knochensubstanz enthält:

Organ. Substanz	Kohlens. Kalk	Phosphors. Kalk	Phosphors. Magnesia	Summe
18,153	1,976	8,977	0,987	25,083.

(1) Arch. der Heilkunde VIII, 346; Chem. Centr. 1867, 719. —

(2) Arch. f. patholog. Anat. XXXVIII, 1; Bull. soc. chim. [2] VII, 271 und IX, 156.

Concretionen.

Ritthausen (1) untersuchte den Blasenstein eines Ochsen und fand darin 20,8 bis 21,2 pC. Kieselsäure, 35,3 pC. kohlen. Kalk und 1,8 pC. -Magnesia. Der Stein war cylindrisch, mit zahlreichen, die beiden Enden kreuzförmig umgebenden Höckern, grauweiß, sehr hart und auf den Bruchflächen Schichtenbildung zeigend.

T. L. Phipson (2) fand in einer der Leber eines Schweins entnommenen Gallenconcretion in 100 Th. :

Wasser	Cholesterin*)	Schleim	Hyochole. Natron	Cholepyrrhin	X **)
8,00	1,35	11,50	2,75	61,86	13,65

*) Mit etwas Fett. - **) Phosphor. und kohlene. Kalk, Natron, Chlornatrium, Caprylsäure und Verlust.

Die ziemlich große Concretion war wachsartig, ohne krystallinische Structur; das gelbe Pulver gab an heiße Natronlauge das Cholepyrrhin (Biliphaëin) ab; mit concentrirter Schwefelsäure färbte es sich Anfangs carmoisinroth und löste sich dann mit smaragdgrüner Farbe. Aus dieser Lösung liefs sich durch Vermischen mit viel Wasser Bili-verdin ausfällen.

Pemphygusblasen-Flüssigkeit.

Tolmatscheff (3) fand in der schwach alkalisch reagirenden Pemphygusblasen-Flüssigkeit eines siebenjährigen Kindes für 1000 Th. :

Albumin	Alkohol-extractivstoffe	Wasser-extractivstoffe	Anorgan. Salze		Summe
			lös.	unlös.	
44,7	9,8	13,5	1,9	0,8	70,2.

Harnstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Asche enthielt, außer viel Chlornatrium, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kalk.

Speichel von Dolium galea.

Nach S. de Luca und P. Panceri (4) findet sich in den Speicheldrüsen verschiedener Mollusken freie Schwefelsäure. Die Speichelflüssigkeit von *Dolium galea* enthält in 100 Th. :

(1) J. pr. Chem. CII, 374. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 455; Chem. News XVI, 7; Zeitschr. Chem. 1867, 781; Chem. Centr. 1868, 266. — (3) Medic.-chem. Unters. I, 291. — (4) Compt. rend. LXV, 712; Bull. soc. chim. [2] IX, 400; Instit. 1867, 345; J. pharm. [4] VII, 107.

Schwefelsäure	Chlor	X*)	Wasser	Summe
4,05	0,02	6,48	89,50	100,00

*) Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Eisen und stickstoffhaltige Materie.

Die freie Schwefelsäure findet sich auch in dem Magen, welcher das Drüsensecret aufnimmt. Bringt man die ziemlich grossen Speicheldrüsen von *Dolium galea*, nachdem sie von dem Thiere abgelöst sind, an die Luft, so bilden sich unter der äusseren weissen und durchscheinenden Hülle Blasen von reiner Kohlensäure. Das nämliche Gas entwickelt sich noch leichter, wenn man die Drüsen erwärmt oder mit einer verdünnten Säure übergiesst. Oeffnet man dieselben durch Einschnitte, so entwickelt sich das Gas unter Schäumen, wie aus Bier oder Champagner unter gewöhnlichem Druck. Eine einzige, 85 Grm. wiegende Drüse gab 206 CC. Kohlensäure. Die Speichelflüssigkeit von *Dolium galea* ist nicht wie andere thierische Secrete fäulnissfähig; sie verändert sich nicht an der Luft und nimmt auch nach 3 Monaten keinen unangenehmen Geruch an; thierische Substanzen erhalten sich selbst darin unzersetzt.

M. Ziegler (1) giebt an, dass der Farbstoff, welchen der sog. Seehase (*Aplysia depilans* L., eine an der Küste des Mittelmeeres und an den Küsten von Portugal vorkommende Gastropoden-Art) aus einem blasenartigen Organ absondert, eine concentrirte Lösung von Anilinroth und Anilinviolett sei. Im gelösten Zustand zersetzt sich der widrig riechende Farbstoff sehr leicht; fällt man denselben durch Schwefelsäure und dann aus weingeistiger Lösung nochmals durch Kochsalz, so erhält man eine Substanz, die alle Reactionen des Anilinvioletts zeigt. Der bei der Fällung mit Kochsalz in Lösung bleibende, durch Gerbsäure abscheidbare rothe Farbstoff wird, wie das Fuchsin, durch Ammoniak entfärbt und durch Essigsäure wieder roth.

Farbstoff der
Aplysia
depilans.

(1) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXXVII, 298 in J. pr. Chem. CIII, 68; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 87.

Schalen von
Brachiopoden.

Hilger (1) hat über die chemische Zusammensetzung der Schalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden Mittheilung gemacht. Es ergab A die Schale von *Lingula ovalis* (2), nach Abzug der 26,4 bis 48,9 pC. betragenden organischen Substanz; B die Schale von *Rynchonella*, in 100 Th. :

		3 CaO, PO ₅	CaO, CO ₂	MgO, CO ₂	Fe ₂ O ₃ , PO ₅	SiO ₂	Summe
A	1	84,942	10,756	2,937	0,772	0,179	99,586
	2	85,242	10,856	3,126	0,786	0,169	99,168
B		86,651	11,234	0,864	0,021	0,315	99,085.

Die in der Schale von *Lingula ovalis* enthaltene organische Substanz zeigte das Verhalten des Chondrins.

Asche der
Cochenille.

E. Dieterich (3) fand in der 3,2 pC. betragenden Asche der Cochenille (silbergraue Honduras-Sorte) in 100 Th. :

NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	PO ₅	SiO ₂	Summe
0,506	13,404	18,680	2,404	6,437	1,890	1,152	47,951	7,923	99,833

(1) J. pr. Chem. CII, 418. — (2) Vgl. die Analyse von Logan und Hunt, Jahresber. f. 1854, 711. — (3) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVI, 56; Chem. Centr. 1867, 287.

Analytische Chemie.

E. Zettnow (1) hat einen Gang der qualitativen Analyse zur Nachweisung der Metalloxyde, ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, beschrieben, welcher nur auf die häufiger vorkommenden Basen berechnet ist und in der successiven Anwendung von Salzsäure, Schwefelsäure, Zink (zur Fällung der Metalle der Blei- und Arsengruppe), kohlens. Baryt, kohlens. Ammoniak und phosphors. Natron besteht. Kobalt und Nickel werden im Filtrat der phosphors. Ammoniakmagnesia, Zink in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz aufgesucht. Da die einzelnen verwertheten Methoden sämmtlich bekannt sind, so beschränken wir uns auf diese Andeutung.

Allgemeinere analytische Methoden. Qualitative Analyse.

J. Thomson (2) empfiehlt zur qualitativen Scheidung der aus salzs. Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle (Eisen, Aluminium, Chrom, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Baryum, Strontium, Calcium und Mag-

(1) Pogg. Ann. CXXX, 324; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 442; Zeitschr. anal. Chem. VI, 438; Bull. soc. chim. [2] VIII, 386; ausführlicher in Seiner Schrift: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Berlin 1867. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 183.

Qualitative
Analyse.

nesium) das nachstehende Verfahren. Die überschüssige Salzsäure enthaltende, mit Salpetersäure oder chlors. Kali erhitzte Lösung wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wo sich schwefels. Baryt und -Strontian ausscheiden. Das Filtrat giebt auf Zusatz von viel essigs. Natron und (freie Essigsäure enthaltendem) phosphors. Natron in der Kälte einen Niederschlag, der nur phosphors. Eisenoxyd und Thonerde enthält; Schwefelwasserstoff schlägt aus dem Filtrat das Zink und nach dem annähernden Neutralisiren mit koh lens. Natron auch Kobalt und Nickel nieder. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit unterchlorigs. Natron gekocht, wodurch (neben Kalk und Magnesia) Manganhyperoxyd gefällt wird, während Chromsäure gelöst bleibt. Dem niedergefallenen Manganhyperoxyd entzieht man Kalk und Magnesia durch verdünnte Essigsäure.

W. A. Ross (1) hat gefunden, daß Boraxglas, welches Metalloxyde gelöst enthält, in der Form dünner Membranen je nach der Natur der Oxyde ein verschiedenes Farbenspiel zeigt und der Luft ausgesetzt sich mit mikroskopischen Krystallisationen bedeckt, welche für die darin enthaltenen Oxyde charakteristisch sein sollen. Er empfiehlt dieses Verhalten bei Löthrohrversuchen zu verwerthen. Die dünnen Boraxbläschen werden dargestellt, indem man auf die mit der zu prüfenden Substanz gesättigte, noch glühende Perle mittelst des Löthrohrs einen kräftigen Luftstrom richtet, senkrecht zur Ebene des Platinrings, an welchem sie haftet.

J. Landauer (2) empfiehlt zur Nachweisung des Mangans und mehrerer anderer Metalle eine kleine Menge der zu untersuchenden festen Substanz mit chlors. Kali in dünnen Glasröhrchen mittelst des Löthrohrs bis zum Auf-

(1) Chem. News XVI, 307; XVII, 63. — (2) Chem. News XVI, 105.

hören der Sauerstoffentwicklung zu erhitzen (1). Die Farbe des rückständigen Salzes ist dann bei :

Eisen	Blei	Kupfer	Kobalt	Mangan	Nickel
fleisch- farben	gelblich- braun	schwarz o. grauschwarz	blau o. schwarz	purpur- roth	schwarz.

Volumetr.
Analyse.

W. Gibbs (2) hat Versuche angestellt über die volumetrische Bestimmung von Säuren in Salzen, deren Metall durch Schwefelwasserstoff ausfällbar ist. Er fand, daß dieses Verfahren mit Salzen, deren Säure auf den Schwefelwasserstoff in der Siedehitze nicht einwirkt, recht gut anwendbar ist. Mit salpeters. Salzen wird aus diesem Grunde die Bestimmung auch bei großer Verdünnung ungenau. Der hierdurch sowie durch etwaige Verflüchtigung der zu bestimmenden Säure verursachte Fehler läßt sich indessen vermeiden, wenn man der Lösung des heifs mit Schwefelwasserstoff auszufällenden Salzes ein neutrales Salz einer nicht flüchtigen organischen Säure (am besten Seignettesalz) zufügt. Die Anwesenheit von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden ist ohne Einfluß; Eisenoxyd- und Thonerdesalze verhindern dagegen die scharfe Erkennung des Sättigungspunktes. — Zur Herstellung von Normalsäuren, z. B. von Normalschwefelsäure aus Kupfervitriol, ist das Ausfällungsverfahren sehr geeignet.

H. C. Sorby (3) hat weitere Mittheilung über die spectralanalytische Untersuchung von Farbstoffen mittelst des Mikroskops gemacht (vgl. auch S. 105). Als Scala dient in dem von ihm benutzten Apparat (ein Mikroskop, in welchem das Ocular durch ein Spectroskop ohne Ablenkung ersetzt ist) ein aus 12 Streifen bestehendes Interferenzspectrum, wie es eine mit der krystallographischen Hauptaxe parallel geschnittene, 0,043 engl. Zoll dicke Quarz-

Spectral-
analytische
Unters. von
Farbstoffen.

(1) Vgl. die Angaben von R. Böttger (Jahresber. f. 1867, 186).
— (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 207; Zeitschr. Chem. 1867, 718; Zeitschr. anal. Chem. VII, 94; J. pr. Chem. CIII, 392; Bull. soc. chim. [2] IX, 200. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XV, 488; Phil. Mag. [4] XXXIV, 144; Chem. News XV, 200.

platte, die zwischen zwei Nicol'schen Prismen befestigt ist, liefert. Er beschreibt, wie die Untersuchung der wässerigen oder alkoholischen Lösung, im neutralen Zustande oder nach Zusatz von Säuren, Alkalien und einer Reihe von anderen Reagentien Anhaltspunkte zur Unterscheidung verschiedener Farbstoffe mit ähnlichen Spectren und zur Erkennung von Gemengen giebt und erläutert diese allgemeinen Angaben durch einzelne Beispiele.

Analyse von
Trinkwasser.

H. Fleck (1) hat die Clark'sche Methode (2) der Härtebestimmung des Wassers in der Weise modificirt, daß die temporäre und die bleibende Härte durch *einen* Versuch gefunden werden. Das Eigenthümliche Seines Verfahrens besteht darin, den kohlens. Kalk zuerst in salpeters. zu verwandeln und zur Erkennung der Beendigung der Fällung durch Seifenlösung (statt des Schäumens der Lösung) geröthete Lackmustinctur, welche durch reine Seifenlösung erst nach der Fällung des Kalks gebläut wird, als Indicator zu benutzen. Die erforderlichen Probeftüssigkeiten sind 1) eine mit 80procentigem Alkohol bereitete Seifenlösung, von welcher 20 CC. durch 100 CC. Gypswasser (0,1 Grm. Kalk enthaltend) genau zersetzt werden (3). Jeder CC. der Seifenlösung entspricht demnach 5 Milligrm. Kalk (CaO), welche Menge in 100 CC. Wasser Fleck als 1 Härtegrad bezeichnet (4). Die anzuwendende Marseiller

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 226; Zeitschr. anal. Chem. VII, 351; Chem. Centr. 1868, 175. — (2) Jahresber. f. 1850, 608; f. 1852, 741; f. 1861, 817. — (3) Nähere Angaben über dieses Gypswasser, welches 0,307 Grm. Gyps in 100 CC. enthalten müßte, sind nicht gemacht. Nach der bekannten Löslichkeit des krystallisirten schwefels. Kalks enthalten 100 Th. der kalt gesättigten wässerigen Lösung 0,251 bis 0,257 Th., im Maximum 0,0837 Th. Kalk entsprechend. Der wasserfreie schwefels. Kalk, welcher in der vorliegenden Mittheilung als Gyps bezeichnet ist, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 492 Th. Wasser; die Lösung enthält daher in 100 Th. 0,2028 Th. CaO , SO_3 entsprechend 0,0835 Th. Kalk. — (4) Zu beachten ist, daß bisher mit 1 Härtegrad nach Clark und Wilson (Jahresber. f. 1861, 817) 1 Th. Kalk in 125000 Th. Wasser, nach Fehling (Handwörterbuch der Chemie IX, 540) 1 Th. Kalk in 100000 Th. Wasser bezeichnet wurde.

Oelseife darf weder kohlen. noch Aetsnatron enthalten. Analyse von
Trinkwasser.
 2) Eine verdünnte Salpetersäure, von welcher 1 CC. 10 CC. der Seifenlösung äquivalent ist. — Zur Prüfung eines Wassers versetzt man 100 CC. desselben mit 10 Tropfen Lackmustinctur, kocht zur Verjagung der freien Kohlensäure und tropft nun Salpetersäure bis zur hellrothen Färbung und hierauf Seifenlösung bis zur deutlichen blauen Färbung zu. Ein zweiter Versuch giebt ein genaueres Resultat. Waren zur Lösung des kohlen. Kalks und bis zur Röthung $\frac{2}{10}$ CC. Salpetersäure und hierauf bis zur Blaufärbung 8 CC. Seifenlösung erforderlich, so beträgt, da nach Fleck für den kleinen Ueberschuß an Salpetersäure $\frac{1}{2}$ Härtegrad in Abrechnung zu bringen ist, die temporäre Härte $1\frac{1}{2}$, die bleibende 6 Grade.

Nach J. A. Wanklyn, E. T. Chapman und M. Smith (1) wird die in Wässern vorkommende stickstoffhaltige organische Materie durch Erhitzen des Wassers langsam, rascher bei Gegenwart von Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Nach dem Verdampfen eines solchen Wassers bleibt daher um so weniger von der stickstoffhaltigen Materie im Rückstand, je verdünnter die Lösung war und je langsamer sie verdampft wurde. Eben so unrichtig wird aus dem angeführten Grunde auch die Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks, wenn man dasselbe durch Destillation unter Zusatz von Alkalien isolirt. Die genannten Chemiker beschreiben nun zur Bestimmung des freien Ammoniaks, des Harnstoffs und der eiweißartigen Substanzen im Wasser folgendes Verfahren, welches sich auf die von Ihnen beobachtete Thatsache stützt, daß 1) aller Stickstoff des Harnstoffs (bei Gegenwart von Eiweißstoffen) durch Kochen mit einer Lösung von kohlen. Natron als Ammoniak entwickelt und 2) aus den eiweißartigen Substanzen durch Kochen mit Kalilauge $\frac{1}{2}$ und hierauf durch Kochen mit übermangans. Kali der Rest des Stickstoffs als Ammo-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 445; Laborat. I, 241, 280, 282; Chem. News XVI, 7; J. pr. Chem. CII, 338. Vgl. ferner Bemerkungen von Wanklyn, Laborat. I, 98, 266; und von Smith, ebendasselbst, 114.

Analyse von
Trinkwasser.

niak abgeschieden wird. Man bestimmt demnach zuerst, wo dies thunlich ist, das Ammoniak in dem nicht destillirten Wasser mittelst des Nef'sler'schen Reagens (vgl. S. 841); hierauf unterwirft man I ein Liter des Wassers mit etwa 2 Grm. kohlen. Natron einer raschen Destillation, indem man das Destillat in Fractionen von 100 CC. aufsammelt, so lange dasselbe ammoniakhaltig ist (freies Ammoniak geht in die ersten 300 CC. über; bei Gegenwart von Harnstoff verschwindet die Reaction erst mit 500 CC.). Man setzt nun II dem Rückstand 20 CC. Kalilauge (100 Grm. Kalihydrat und 100 Grm. Wasser) zu, destillirt abermals 300 CC. und bringt III so viel krySTALLISIRTES übermangans. Kali zu dem Rückstand, daß derselbe tief violett gefärbt wird, worauf man, nach Zusatz von Wasser wenn nöthig, wieder 300 CC. destillirt. Die Destillate von I enthalten das fertig gebildete und das von der Zersetzung des Harnstoffs stammende Ammoniak; sie werden zur Bestimmung desselben vereinigt. In dem Destillat von II ist etwas weniger als $\frac{1}{3}$ (bei Destillation bis zur Trockne $\frac{1}{3}$) und in dem von III der Rest des Stickstoffs der Albuminsubstanzen in der Form von Ammoniak enthalten (1). Wanklyn, Chapman und Smith haben nach diesem Verfahren eine Reihe von Wassern geprüft. In dem Wasser vom Bala Lake, so wie in bei Hampton Court geschöpftem Themsewasser bestimmten Sie 0,25 Milligrm. „Albuminoid-Ammoniak“ im Liter, welcher Gehalt sich durch gutes Filtriren auf $\frac{1}{4}$ verringerte. — D. Campbell (2) findet die hier beschriebene Methode unbrauchbar. Nach Seinen Versuchen wird Harnstoff durch Erhitzen mit kohlen. Natron nur dann vollständig zersetzt, wenn die Lösung

- (1) Nach weiteren Untersuchungen von Wanklyn (Chem. Soc. J. [2] V, 591) ist es zweckmäßiger, nach der Destillation mit kohlen. Natron sogleich Kalilauge und übermangans. Kali zuzusetzen. Das so entwickelte „Albuminoid-Ammoniak“ soll dann nur ungefähr $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs der Eiweißstoffe entsprechen. Nur bei vorläufigem Destilliren mit Kalilauge bis zur Trockne erhalte man *allen* Stickstoff als Ammoniak. — (2) Laborat. I, 485; Chem. News XVI, 189; J. pr. Chem. CII, 335.

weniger als 1 Siebenmilliontel enthält. Bei 1 Siebenmilliontel ist Zusatz von Aetzkali, bei 1 Fünfmilliontel Zusatz von übermangans. Kali nothwendig. Eiweiß wird in sehr verdünnter Lösung durch kohlens. Natron ebenfalls vollständig, in weniger verdünnter wenigstens noch zu $\frac{1}{3}$ zersetzt. — Nach Wanklyn (1) beruhen aber Campbells' Angaben auf Irrthum. Bei der Destillation verdünnter Eiweißlösungen (3,5 bis 250 Milligrm. im Liter) mit kohlens. Natron werden höchstens 2 pC. des Stickstoffs als Ammoniak entwickelt und nur der *reine* Harnstoff wird durch kohlens. Natron in verdünnter Lösung nicht zersetzt.

Nach F. Bellamy (2) giebt die Ermittlung der organischen Substanz im Wasser mit einer normalen Lösung von übermangans. Kali wegen der ungleichen Oxydirbarkeit derselben sehr ungenaue und nicht mit einander vergleichbare Resultate, die auch dann keinen Rückschluss auf die Menge der organischen Substanz erlauben, wenn man gleich Anfangs eine überschüssige Menge von übermangans. Kali zusetzt und nach 10tägigem Stehen den Ueberschuss mit arsenigs. Natron zurücktitrirt. Er empfiehlt nun die Anwendung der basisch-schwefels. Thonerde zu diesem Zweck. Eine Lösung von 8 Grm. Alaun in 100 Grm. Wasser wird nach und nach mit 12 CC. einer 10procentigen Lösung von Kalihydrat versetzt, so daß der entstehende Niederschlag sich langsam wieder löst. Von dieser Lösung setzt man 5 CC. zu einem Liter des zu untersuchenden Wassers, schüttelt gut und bringt den Niederschlag, nach 12- bis 14stündigem Stehen, in eine etwa 15 Millim. weite Röhre, wo sich aus der Höhe desselben die Menge der unorganischen und organischen, und aus der Farbe die der organischen Bestandtheile beurtheilen läßt. Auch kann in dem Niederschlag die Menge des Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Elementaranalyse be-

(1) Laborat. I, 442; J. pr. Chem. CIII, 58. — (2) Compt. rend. LXV, 799; Bull. soc. chim. [2] IX, 311; J. pharm. [4] V, 25; VII, 93; Zeitschr. Chem. 1867, 159; 1868, 414; J. pr. Chem. CV, 127; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 320; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 396.

Analyse von
Trinkwasser.

stimmt werden. Bei der Behandlung des Niederschlags mit einigen Tropfen Salzsäure oder Essigsäure löst sich die Thonerde, indem die humusartige Substanz meistens ungelöst bleibt.

M. Fuchs (1) hat durch vergleichende Bestimmungen mittelst übermangans. Kali den Einfluss zu ermitteln versucht, welchen verschiedene im Boden enthaltene Pflanzenreste auf den Gehalt des Wassers an organischen Substanzen ausüben. Er fand, dass stehendes Wasser bei 24tägiger Berührung mit Vegetabilien das Maximum des Gehalts an organischen Materien erreicht und dass dann wieder eine Verminderung derselben eintreten kann.

Ein von W. Kubel (2) befolgtes Verfahren zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser unterscheidet sich nicht wesentlich von dem von Frankland (3) angegebenen.

J. Fuchs (4) ermittelt die Gesamtmenge von salpetriger und Salpetersäure im Wasser in nachstehender Weise. 2 Liter Wasser werden unter Zusatz von reinem übermangans. Kali bis zur bleibenden röthlichen Färbung auf etwa 100 CC. eingedampft in einen langhalsigen Kolben filtrirt und nach weiterem Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen destillirt, indem man das Stossen durch Zusatz von etwas gefällttem (aber nicht getrocknetem oder geglühtem) schwefels. Baryt verhindert. Das in der suspendirten, kohlen. Baryt enthaltenden Vorlage aufgefangene Destillat wird nach dem Abfiltriren mit Schwefelsäure gefällt und aus dem schwefels. Baryt (nach Abzug der dem vorher ermittelten Chlorgehalt des Wassers, entsprechenden Menge) die Salpetersäure berechnet. — Bolley (5) fand bei einer

(1) N. Rep. Pharm. XVI, 513. — (2) Anleitung zur Untersuchung von Wasser. Braunschweig 1866; Zeitschr. anal. Chem. VI, 262. — (3) Jahresber. f. 1866, 761. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 175. — (5) J. pr. Chem. CIII, 489.

Prüfung dieses Verfahrens, daß dasselbe zwar ziemlich genau sei, daß aber die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Kochen mit reinem Natron und Zink und Titriren des übergegangenen Ammoniaks als einfacher den Vorzug verdiene.

E. Reichardt (1) empfiehlt zur Darstellung und ^{Analyse von Aschen.} Analyse der Aschen das folgende Verfahren. Die Substanz wird im locker bedeckten Tiegel bei Dunkelrothglühhitze verkohlt, die Kohle zerrieben, wiederholt mit Wasser ausgekocht und das Filtrat sogleich mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd versetzt. Die rückständige Kohle wird dann mit salpetersäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen und der Auszug nebst den Waschwassern mit der ersten Flüssigkeit vereinigt. Man äschert die Kohle nun ein und extrahirt die Asche zuerst mit Wasser und hierauf mit heißer starker Salpetersäure. Auch diese Lösungen werden mit der zuerst erhaltenen vermischt, die Mischung wenn nöthig angesäuert, der aus Chlorsilber und Schwefelsilber (von bei dem Verkohlen gebildetem Schwefelmetail herrührend) bestehende Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten gewogenen Filtrum gesammelt und noch feucht mit Ammoniak übergossen, um das Chlorsilber zu lösen und aus dem Filtrat durch Salpetersäure wieder abzuschcheiden. Das bei 100° getrocknete Schwefelsilber wird auf Schwefelsäure berechnet. Der bei der Behandlung der Asche mit Salpetersäure gebliebene Rückstand wird mit concentrirter Salzsäure erwärmt, verdünnt (ein hierbei bleibender unlöslicher Antheil ist auf Kieselsäure zu prüfen), filtrirt und das Filtrat mit dem von dem Silberniederschlag herrührenden vereinigt. Man fällt etwa noch gelöstes Silber durch Salzsäure, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure und bestimmt nun in einem Theil der Lösung die

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. III, 137; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 88; Zeitschr. anal. Chem. VII, 390; Chem. Centr. 1867, 278; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 535.

Schwefelsäure und Alkalien, in einem andern die übrigen Substanzen nach bekannten Methoden.

Um in den Pflanzenaschen einen Gehalt an Natron nachzuweisen, versetzt Peligot (1) den in Wasser löslichen Theil der Asche mit Barytwasser, filtrirt und verdampft das durch Kohlensäure vom Barytüberschuß befreite Filtrat. Dasselbe wird nun mit Salpetersäure übersättigt und zur Krystallisation verdampft, wo das salpeters. Kali anschießt. Die Mutterlauge wird mit Schwefelsäure verdampft, der stark geglühte Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung, nach dem Auskrystallisiren des meisten schwefels. Kali's, der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo bei Abwesenheit von Natron nur die durchsichtigen Prismen des schwefels. Kali's anschießen, während im andern Fall die mehlartig verwitternden Krystalle von schwefels. Natron erhalten werden. Diese letzteren sind noch deutlich erkennbar, wenn das Salzgemenge auch nur 2 pC. schwefels. Natron enthielt.

Auf-
schließung
von Silicaten.

Rob. Hoffmann (2) empfiehlt zur Aufschließung von Silicaten, in Fällen, in denen auf Alkalien Rücksicht genommen werden soll, statt der wässerigen Flußsäure die Anwendung des Fluorammoniums unter Zusatz von Schwefelsäure. Das fein gepulverte Silicat wird mit 3 bis 4 Th. reinem Fluorammonium gemischt, in einer Platinschale mit Schwefelsäure durchfeuchtet und Anfangs im Wasserbade, später, nach mehrmaligem Zusatz von Schwefelsäure, über der freien Flamme bis zur Verjagung aller Säure erhitzt. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und kohlen. Ammoniak ausgefällt und, bei Anwesenheit von Magnesia nach Entfernung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum, unter Zusatz von Oxalsäure zur Trockne verdampft und geglüht. Bei der Behandlung mit Wasser gehen die Alkalien in Lösung.

(1) In der S. 763 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 366.

Analyse von Mineralien, welche Tantal säure, Niobsäure und Titansäure enthalten.

C. Marignac (1) empfiehlt zur Analyse des Aeschy-nits und ähnlicher Mineralien, welche neben Niobsäure und Tantal säure auch Titansäure enthalten, das Aufschließen mit 2 Th. saurem Fluorkalium, wodurch dieselben bei dem Schmelzen leicht und vollständig zersetzt werden. Das erkaltete Schmelzproduct giebt in der Siedehitze an Wasser, das mit Flußsäure angesäuert ist, die metallischen Säuren als alkalische Doppelfluoride nebst Spuren der anderen Bestandtheile ab, während die ganze Menge der erdigen Fluorüre zurückbleibt. Die mit den Waschwassern (2) vereinigte Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in kochendem Wasser aufgenommen und der hierbei ungelöst zurückbleibende geringe Antheil mit dem vorhergehenden vereinigt, die filtrirte Lösung aber durch Schwefelwasserstoff von einem etwaigen Metall(Zinn-)gehalt befreit und hierauf mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Dem Rückstand entzieht man durch Kochen mit wässriger schwefliger Säure einen kleinen Eisengehalt, fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch unterschwefligs. Natron zuerst die geringe gleichzeitig gelöste Menge von Metallsäuren, und zuletzt, nach der Oxydation mit Chlorgas, das Eisen. Die unlöslichen erdigen Fluorverbindungen werden mit concentrirter Schwefelsäure verdampft, der Rückstand in Wasser wieder gelöst und die Erden nach bekannten Methoden geschieden. — Das Aufschließen mit saurem schwefels. Kali, zweckmäßig für Mineralien, welche nur Tantal säure und Niobsäure enthalten, hat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Titansäure den Nachtheil, daß bei der Behandlung mit Wasser ein Theil der metallischen Säuren in Lösung geht (vgl. S. 211) und von den Basen nur schwierig geschieden werden kann.

(1) In der S. 210 angeführten Abhandlung. — (2) Bei dem Auswaschen geht ein schwerlösliches Kalium-Eisendoppelfluorür allmählig in Lösung; sehr langes Auswaschen ist deshalb überflüssig.

Glas- und
Sandfilter.

W. Gibbs (1) wendet zum Abfiltriren von Niederschlägen, welche bei einer bestimmten Temperatur getrocknet werden sollen, Filter von Glas oder Sand an, wie man sie erhält, wenn man den Trichter unten mit gröberem Glasstücken verstopft und darüber Lagen von pulverisirtem Glas oder Sand bringt, in der Art, daß die oberste Lage aus dem feinsten Pulver besteht.

Erken-
nung und
Bestim-
mung un-
organi-
scher Sub-
stanzen.
Wirksamer
Sauerstoff.

C. D. Braun (2) hat das von Ihm gegebene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure (3) ausführlicher beschrieben und gezeigt, daß dasselbe auch zur Bestimmung der salpetrigen, unterchlorigen, chlorigen, Chlor- und Chromsäure, so wie allgemein zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in Säuren und Metalloxyden, selbst in Gemengen solcher Substanzen anwendbar ist, wofür Er Formeln aufstellt und Belege mittheilt.

Wasser.

Zur Bestimmung des Wassers in krystallisirten Kieselfluorverbindungen befeuchtet F. Stolba (4) eine gewogene Menge von gebrannter Magnesia mit Wasser, fügt dann der breiartigen Masse die Kieselfluorverbindung zu, so daß sie sich löst, und glüht nach dem Eintrocknen. Die Gewichtszunahme des Tiegelinhalts entspricht der wasserfreien Kieselfluorverbindung, deren Wassergehalt sich nun aus der Differenz des ursprünglichen Gewichts ergibt.

Kohlensäure.

C. Scheibler (5) hat (nebst dem dazu gehörigen Apparat) ein Verfahren zur raschen und genauen volume-

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 215; Chem. News XVII, 210; Zeitschr. Chem. 1867, 720; Zeitschr. anal. Chem. VII, 84. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 42; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 493. — (3) Jahresber. f. 1860, 632; f. 1865, 718. — (4) J. pr. Chem. CI, 157; Zeitschr. Chem. 1867, 605; Zeitschr. anal. Chem. VII, 93; Chem. Centr. 1868, 158. — (5) Aus der Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie XVI, 644 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 306; Zeitschr. anal. Chem. VI, 261 (mit Zeichnung des Apparats); Zeitschr. Chem. 1867, 59.

trischen Bestimmung der Kohlensäure (insbesondere in den Saturationsgasen der Rübensäfte) beschrieben. Es beruht darauf, daß ein gemessenes Gasvolum mit Kalilauge behandelt wird, wo sich aus der Differenz des Volums das der Kohlensäure ergibt.

R. Fresenius (1) überzeugte sich von der Unrichtigkeit einer Angabe von W. Herapath (2), wonach bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Phosphorsäure etwas Phosphorwasserstoff entstehen soll. Er fand, daß Phosphorsäure durch Wasserstoff im Entstehungszustand nicht reducirt wird und daß selbst dann keine Spur Phosphorwasserstoff sich bildet, wenn eine große Menge eines phosphors. Salzes in den Wasserstoffentwickelungsapparat gebracht wird.

Phosphor-
säure.

Fresenius (3) hat ferner das von Ihm zur Bestimmung der Phosphorsäure im Phosphorit befolgte Verfahren genau beschrieben. Die Lösung von etwa 0,5 Grm. des Minerals in etwa 8 CC. concentrirter Salzsäure wird zur Trockne verdampft, der Rückstand nach dem Befeuchten mit 2 CC. Salzsäure in 10 CC. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) gelöst, nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt, nach nochmaligem Verdampfen wieder in 5 CC. Salpetersäure aufgenommen und die Flüssigkeit nun mit 150 bis 200 CC. einer (etwa 5 pC. Molybdänsäure enthaltenden) salpeters. Lösung von molybdäns. Ammoniak 12 Stunden bei 40° digerirt. Wenn eine Probe der überstehenden Flüssigkeit mit der Molybdänsäurelösung sich nicht mehr trübt, so wird der Niederschlag abfiltrirt, mit einer Mischung von 100 Th. der Molybdänsäurelösung, 20 Th. Salpetersäure und 80 Th. Wasser ausgewaschen, in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst, die annähernd mit Salzsäure neutralisirte Lösung mit einer Mischung von schwefels.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 203. — (2) Pharm. J. Trans. VII, 57.
— (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 403.

Magnesia, Salmiak und Ammoniak gefällt und die abgeschiedene, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschene phosphors. Ammoniakmagnesia, unter Hinzurechnung des gelöst gebliebenen Antheils (etwa 0,002 Grm. für 110 CC. Filtrat) wie gewöhnlich bestimmt.

Borsäure.

Wöhler (1) hat bei der Analyse des Boraluminiums (S. 137) die Beobachtung gemacht, daß aus einer salzs. Lösung von Thonerde und Borsäure durch kohlens. Ammoniak auch ein Theil der Borsäure gefällt wird und von der Thonerde nur durch Erhitzen mit Flußsäure getrennt werden kann.

Unterschweflige Säure.

Nach C. Lea (2) läßt sich das im Jahresber. f. 1864, 291 angeführte Verhalten des Ruthensesquichlorids gegen unterschwefligs. Natron auch als empfindliches Reagens auf unterschwefligs. Salze anwenden. Eine verdünnte, mit einigen Tropfen Salzsäure zum Sieden erhitzte und dann mit Ammoniak übersättigte Lösung von Ruthensesquichlorid färbt sich, mit unterschwefligs. Salzen erhitzt, rosenroth bis carminroth, bei concentrirten Lösungen fast schwarz. Eine Lösung von unterschwefligs. Natron färbt sich bei $\frac{1}{4000}$ rosenroth, bei $\frac{1}{12000}$ fleischroth und bei $\frac{1}{25000}$ noch lachsroth.

Schweflige Säure.

Bringt man, nach E. Smith (3), einen Streifen Fließpapier, welches mit einer gemischten Lösung von schwefels. Eisenoxyd und Ferridcyankalium getränkt ist, in den Dampf von brennendem Schwefel, so färbt es sich sofort schön blau. Mit einer Lösung von schwefliger Säure sowie mit einem schwefligs. und unterschwefligs. Salz entsteht dieselbe Reaction, mit einem schwefels. Salz (mit Ausnahme von Eisenvitriol) aber nur eine grünliche Färbung. In derselben Weise lassen sich salpetrigs. und sal-

(1) In der S. 137 angeführten Abhandlung. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 222; Chem. News XVI, 215; Zeitschr. Chem. 1867, 730; J. pr. Chem. CIII, 444; Zeitschr. anal. Chem. VII, 245; Bull. soc. chim. [2] IX, 812. — (3) Chem. News XVI, 228; Zeitschr. Chem. 1868, 220.

peters. Salze unterscheiden. Setzt man zu der gemischten Lösung von schwefels. Eisenoxyd und Ferridcyankalium einige Tropfen Salpetersäure und dann ein salpetrigs. Salz, so bildet sich ein grünlich-blauer Niederschlag, während mit einem salpeters. Salz nur eine grünliche Färbung entsteht. Auch Kohlenoxyd, Phosphor und phosphorige Säure bewirken unter Bildung des blauen Niederschlags die Reduction des Eisenoxysalzes.

Gräger (1) empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung von gebundener Schwefelsäure, das schwefels. Salz mittelst Chlorbaryum in Chlormetall, dieses sodann durch Digestion mit einem Ueberschuß von kohlen. Silber in kohlen. Salz überzuführen und das so gebildete, dem ursprünglich vorhandenen schwefels. Salz entsprechende kohlen. Salz mit Normalsalpetersäure zu bestimmen.

Schwefel-
säure.

J. Kolb (2) empfiehlt zur Analyse des Chlorkalks, das bleichende Chlor chlorometrisch nach Gay-Lussac, und den gesammten, in der Form von Chlormetall und unterchlorigs. Salz vorhandenen Chlorgehalt in einer anderen Probe nach vorläufigem Erwärmen mit Ammoniak [wodurch das unterchlorigs. Salz nach der Gleichung $3(\text{CaO}, \text{ClO}) + 2\text{NH}_3 = 3\text{CaCl} + 6\text{HO} + 2\text{N}$ in Chlormetall übergeht (3)] durch Füllen mit salpeters. Silber zu bestimmen. Bei vollkommen normalem Chlorkalk ($\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$) geben beide Methoden dasselbe Resultat, bei theilweiser Zersetzung in chlors. Kalk und Chlorcalcium giebt die zweite Methode einen Ueberschuß an Chlor. Zur Ermittelung des Gehaltes an chlors. Kalk erwärmt man eine dritte Probe mit Ammoniak, säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure stark an, setzt metallisches Zink zu und überläßt die Mischung zur Umwandlung der Chlorsäure in Chlorwasserstoff einige Stunden der Einwirkung des Wasserstoffs.

Unterchlorige
Säure.

(1) Jahrb. Pharm. XXVII, 65; Zeitschr. anal. Chem. VI, 448. —

(2) In der S. 192 angeführten Abhandlung. — (3) Ob ohne alle Bildung von chlors. Salz? Vgl. Jahresber. f. 1861, 142.

Ergiebt die Fällung mit salpeters. Silber nach dieser Behandlung einen größeren Chlorgehalt, als der nach der zweiten Methode gefundene, so ist der Ueberschuß als chlors. Salz zu berechnen.

Chlorsäure.

C. Stelling (1) benutzt das Zerfallen der Chlorsäure beim Kochen mit Eisenoxydul in alkalischer Lösung nach der Gleichung $\text{KClO}_3 + 12 \text{FeO} = \text{KCl} + 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ zur Bestimmung derselben. Man erhitzt das chlors. Salz mit Eisenvitriol und chlorfreier Kalilauge zum Sieden und bestimmt in der von dem Eisenoxydhydrat abfiltrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit das Chlor. Auch zur Bestimmung des gesammten Chlorgehalts in unterchlorigs. Salzen ist dieses Verfahren anwendbar.

Brom, Jod.

Zur Erkennung von Jod und Brom versetzt Phipson (2) die stark verdünnte und mit Salzsäure angesäuerte Lösung in einer 2 Fuß langen Röhre mit etwas Schwefelkohlenstoff und dann unter Umschütteln mit kleinen Mengen einer concentrirten Lösung von Chlorkalk. Der Schwefelkohlenstoff färbt sich zuerst bei Anwesenheit von Jod purpurviolett und entfärbt sich dann bei weiterem Chlorzusatz, unter Bildung von Chlorjod; ist auch Brom zugegen, so nimmt der Schwefelkohlenstoff unmittelbar nach der Entfärbung eine orangegelbe Farbe an.

Nach H. Pellet (3) tritt die Entfärbung der blauen Jodstärke beim Erhitzen und die Wiederkehr der Färbung bei der Abkühlung nur in solchen Flüssigkeiten (Lösung von Stärke, Chlornatrium) ein, in welchen die Jodstärke in der Wärme löslich, in der Kälte aber wenig oder nicht löslich ist. Die Entfärbung ist daher nach Ihm nur ein die Auflösung begleitendes Phänomen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 32; Zeitschr. Chem. 1867, 540; Bull. soc. chim. [2] IX, 53. — (2) Compt. rend. LXV, 176; Zeitschr. anal. Chem. VII, 97; Chem. Centr. 1868, 879. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 147; Zeitschr. Chem. 1867, 352; Chem. Centr. 1867, 1008.

Salpeter-
säure.

C. D. Braun (1) gründet auf eine Beobachtung von A. W. Hofmann (2) das nachstehende Verfahren zum Nachweis der Salpetersäure und salpetrigen Säure. Man vermischt auf einem Uhrglase 1 CC. reine concentrirte Schwefelsäure tropfenweise mit $\frac{1}{2}$ CC. einer Lösung von schwefels. Anilin und bringt mittelst eines Glasstabes ein wenig der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit an den Rand der Probemischung. Beim langsamen Vermischen erscheinen nun, wenn Spuren von Salpetersäure vorhanden sind, intensiv incarnatrothe Striche und Bogen, bis sich allmählig die ganze Flüssigkeit rosenroth färbt, bei etwas mehr Salpetersäure wird dieselbe carminroth bis braunroth oder braungelb. Es gelingt so, in der englischen Schwefelsäure sowie in dem Brunnen- und Regenwasser einen Gehalt an Salpetersäure nachzuweisen.

E. Schulze (3) fand bei einer vergleichenden Prüfung der zur Bestimmung der Salpetersäure in Pflanzenstoffen empfohlenen Methoden, daß die von Fr. Schulze (4) angegebene bei Anwendung von reinem Salpeter zwar befriedigende Resultate giebt, aber bei Pflanzensäften und -extracten nicht anwendbar ist. Das Verfahren von Schlösing (5) ist dagegen für genannten Zweck als bequem und zuverlässig zu empfehlen. E. Schulze überzeugte sich ferner, daß beim Glühen einer Pflanzensubstanz mit Natronkalk der in nicht allzugroßer Menge vorhandene Salpetersäuregehalt ganz in Ammoniak übergeführt wird und daß somit für solche Fälle auch das Will-Varrentrapp'sche Verfahren der Stickstoffbestimmung sich anwenden läßt.

Fr. Schulze (6) empfiehlt nun, in Folge der vor-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 71; Zeitschr. Chem. 1867, 541; Chem. Centr. 1867, 395; Bull. soc. chim. [2] IX, 52. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVII, 60. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 379; Chem. Centr. 1868, 312, 479. — (4) Jahresber. f. 1861, 835. — (5) Jahresber. f. 1853, 654; f. 1854, 724. — (6) Zeitschr. Chem. 1868, 296; Zeitschr. anal. Chem. VII, 390.

Salpeter-
säure.

stehenden Beobachtung von E. Schulze, zur Beseitigung der den Fehler bedingenden organischen Materien den Abdampfungsrückstand des Wassers oder die Pflanzensubstanz, in welchem die Salpetersäure bestimmt werden soll, zuerst mit verdünnter Kalilauge (zur Entfernung des Ammoniaks) und dann in alkalischer Lösung mit einem Ueberschuss von übermangans. Kali zu erhitzen. Nach der Entfernung der überschüssigen Uebermangansäure durch ein ameisens. Salz sei nun die Salpetersäure in dem genau mit Schwefelsäure neutralisirten und eingeeengten Filtrat auf gasvolumetrischem Wege mittelst Aluminium zu bestimmen.

Nach R. Schenk und E. Th. Chapman (1) ist das von Pugh (2) angegebene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure durch Umwandlung derselben in Ammoniak mittelst Zinnchlorür und Ermittlung des Ueberschusses des letzteren auf volumetrischem Wege aus dem Grunde für Brunnenwasser nicht anwendbar, weil durch organische Materien jeder Art (und durch stickstoffhaltige unter Ammoniakbildung) das Zinnchlorür ebenfalls in Zinnchlorid übergeführt wird. Durch Abdestilliren des gebildeten Ammoniaks ist nur in dem Fall ein sicheres Resultat zu erlangen, wenn keine andere stickstoffhaltige Substanz als Salpetersäure zugegen ist.

C. Nöllner (3) benutzt die Löslichkeit des salpeters. Ammoniaks in Alkohol zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter und in den Salpeterlaugen. Man erwärmt etwa 1 Grm. des Salzes mit schwefels. Ammoniak und wenig Wasser, fügt dann absoluten Alkohol zu und vermischt die von den schwefelsauren Salzen abfiltrirte Flüssigkeit.

(1) Laborat. I, 152; Zeitschr. anal. Chem. VI, 372; J. pr. Chem. CHL, 380; Chem. Centr. 1868, 310. — (2) Jahresber. f. 1859, 672. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 375; Zeitschr. Chem. 1867, 694; Chem. Centr. 1868, 313; N. Jahrb. Pharm. XXIX, 286; Bull. soc. chim. [2] IX, 201.

sigkeit mit einer alkoholischen Lösung von reinem Aetzkali, wodurch salpeters. Kali gefällt wird, welches nach dem Waschen mit Weingeist gewogen wird. — Auf eine dieses Verfahren auch für technische Zwecke als unbrauchbar erklärende Kritik von A. Span (1) hat Nöllner (2) mit weiteren Erläuterungen geantwortet.

W. Kubel (3) hat das ursprünglich von Péan de Saint-Gilles (4), dann von Feldhaus (5) angewendete Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Art abgeändert, daß Er die neutrale oder alkalische Lösung des salpetrigs. Salzes mit einem Ueberschuß der Chamäleonlösung und dann die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte noch rothe Lösung mit einem bekannten Volum einer entsprechend verdünnten Eisenvitriollösung versetzt. Der Ueberschuß des Eisenoxydulsalzes wird dann zurücktitirt. Es wird dadurch einem Verlust an salpetriger Säure vorgebeugt und der Punkt der beendeten Oxydation ist scharf zu erkennen.

Salpetrige
Säure.

E. T. Chapman (6) verwerthet das von Nessler (7) zum Nachweis des Ammoniaks angegebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung. Man bereitet sich eine Normalflüssigkeit durch Vermischen einer heifs gesättigten Lösung von 50 Grm. Jodkalium mit Sublimatlösung, bis der rothe Niederschlag bleibend ist, Filtriren, Zusetzen von 150 Grm. Kali in concentrirter Lösung, Verdünnen auf 1 Liter, nochmaliges Zufügen von wenig (etwa 5 CC.) Quecksilberlösung und Aufbewahren der geklärten Flüssigkeit bei Luftabschluß. Zur quantitativen Bestimmung des

Ammoniak.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 264; Zeitschr. anal. Chem. VII, 354; Bull. soc. chim. [2] X, 27. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 54; Zeitschr. anal. Chem. VII, 355. — (3) J. pr. Chem. CII, 229; Zeitschr. Chem. 1868, 314; Chem. Centr. 1868, 311; Bull. soc. chim. [2] IX, 208. — (4) Jahresber. f. 1858, 583 f. — (5) Jahresber. f. 1860, 632; f. 1862, 579. — (6) Laborat. I, 267; Zeitschr. Chem. 1867, 670; Zeitschr. anal. Chem. VII, 478; Bull. soc. chim. [2] IX, 311. — (7) Jahresber. f. 1856, 608.

Ammoniaks versetzt man 100 bis 150 CC. der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem bestimmten Maß der Probelösung und vergleicht die entstehende Färbung mit derjenigen, welche sich bei gleichem Verfahren und Verdünnung in einem anderen Cylinder mit einer normalen Lösung von schwefels. Ammoniak (im Liter 0,3882 des Salzes enthaltend) erzeugt, bis bei Anwendung verschiedener Mengen der normalen Lösung die Färbung und damit auch die Menge des Ammoniaks gleich ist. Am genauesten fallen die Resultate mit Lösungen aus, welche in 100 CC. nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Milligrm. Ammoniak enthalten. — Bolley (1) fand bei einer Prüfung dieses Verfahrens, daß damit zwar noch Unterschiede von $\frac{1}{6}$ Milligrm. Ammoniak erkannt werden können, daß aber dasselbe bei der Untersuchung von Trinkwassern deshalb nicht anwendbar ist, weil die durch niederfallenden Kalk entstehende Trübung die Vergleichung unmöglich macht.

Kalk.

H. Kämmerer (2) empfiehlt zur genauen Bestimmung der Alkalien in ihren Verbindungen mit organischen Säuren, nach dem Verkohlen des Salzes bei möglichst niedriger Temperatur einige Krystalle von reinem schwefels. Ammoniak und etwas Wasser in den Tiegel zu bringen und nach dem Verdampfen des letzteren den bedeckten Tiegel nochmals zum Glühen zu erhitzen. Im Falle hierbei nicht alle Kohle verbrennt, wird das rückständige schwefels. Salz noch mit etwas salpeters. Ammoniak geglüht.

Kohlens.
Kalk.

A. Vogel (3) hat darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Prüfung des Weinstein durch Glühen und Titiren des gebildeten kohlens. Kali's sehr große Verluste stattfinden können, wenn starke Glühhitze angewendet wird.

(1) J. pr. Chem. CIII, 494; Zeitschr. anal. Chem. VII, 478; Bull. soc. chim. [2] X, 27. — (2) J. pr. Chem. CIII, 188; Zeitschr. anal. Chem. VII, 221; Bull. soc. chim. [2] X, 245. — (3) N. Rep. Pharm. XVI, 554; Zeitschr. anal. Chem. VII, 149.

Aehnliche Beobachtungen hat auch Landolt (1) bei der Bestimmung der wesentlich aus kohlen. Kali bestehenden Asche von Rohrzucker gemacht. Schon über der gewöhnlichen Flamme eines Bunsen'schen Brenners verflüchtigt sich kohlen. Kali, und zwar um so reichlicher, je größer die Menge des Salzes ist. Bei ungefähr gleichen Quantitäten ist die Verflüchtigung der Dauer des Glühens ziemlich genau proportional. Landolt hat aus Seinen Bestimmungen für Aschenmengen bis zu 80 Milligramm. eine Tabelle berechnet, welche die nöthige Correction angiebt. Beträgt z. B. der Salzurückstand 80 Milligramm., so sind 5 Milligramm. zuzurechnen, wenn das Glühen $\frac{1}{2}$ Stunde währte, 10 Milligramm. für 1stündiges, 16 Milligramm. für $1\frac{1}{2}$ stündiges und 20 Milligramm. für 2stündiges Glühen. Selbstverständlich gelten diese Zahlen nur für eine bestimmte Größe der Flamme und des Tiegels.

Kohlen.
Kali.

Nach Th. Becker (2) wird der Kaligehalt der Abraumsalze von Stassfurt zur Controle des Fabrikbetriebes in nachstehender Weise ermittelt. 3,76 Grm. ($\frac{1}{2}$ Aeq.) des zu prüfenden (stets Chlornatrium enthaltenden) Chlorkaliums werden in der Wärme in 50 bis 60 CC. gesättigter Weinsteinlösung gelöst und auf je 10 pC. des vermutheten Gehalts an Chlorkalium 1 Grm. zweifach-weins. Natron; welches in 50 bis 60 CC. Weinsteinlösung gelöst ist, zugefügt. Nach dem Abkühlen und Umschütteln wird die überstehende Flüssigkeit mittelst einer Pumpenvorrichtung abgesogen und der Weinstein durch Normalalkali volumetrisch bestimmt.

Zur Bestimmung eines Gehalts von Aetznatron in der calcinirten Soda ermittelt K. Frisch (3) den Kohlensäure-

Natron.

(1) In Seiner Schrift : Bericht über die Analysen, welche auf Veranlassung des Königl. Preuss. Ministeriums mit Rüben-Rohrzucker ausgeführt worden sind, Berlin 1867, S. 29; im Auszug Zeitschr. anal. Chem. VII, 20. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 40 (mit Zeichnung); Zeitschr. anal. Chem. VI, 257. — (3) J. pr. Chem. C, 254; Zeitschr. anal. Chem. VI, 458; Chem. Centr. 1867, 816.

gehalt derselben vor und nach dem Glühen, wo sich dann auch aus der Differenz der Wägungen der Soda und der beiden Kohlensäurebestimmungen der Wassergehalt ergebe.

Kalk.

H. Schwarz (1) trennt Kalk und Magnesia durch Behandeln der gewogenen schwefels. Salze mit einer kalt gesättigten Lösung von reinem Gyps und Wägen des mit derselben Lösung ausgewaschenen ungelöst bleibenden schwefels. Kalks.

Thonerde.

Nach E. Fleischer (2) ist die phosphors. Thonerde, ähnlich dem Thonerdehydrat, in Ammoniak etwas löslich, sofern nach dem Vermischen einer Lösung von Phosphorsalz mit einem kleinen Ueberschuß von Alaun durch nachheriges Uebersättigen mit Ammoniak nicht alle Phosphorsäure als Thonerdesalz gefällt wird. In neutraler oder schwach essigs. Lösung löst sich dagegen, bei Vermeidung eines größeren Thonerdeüberschusses, die Phosphorsäure so vollständig ausfällen, daß dieselbe in dem Filtrat mittelst molybdäns. Ammoniak nicht mehr nachweisbar ist. Auch in essigs. Thonerde und anderen Thonerdesalzen ist die phosphors. Thonerde nicht ganz unlöslich, denn beim Eintropfen einer verdünnten Lösung von Phosphorsalz in überschüssig bleibende essigs. Thonerde entsteht keine Trübung; umgekehrt erscheint aber sogleich ein starker Niederschlag, wenn die essigs. Thonerde dem Phosphorsalz zugefügt wird. — Als Indicator für die Endreaction der früher (3) beschriebenen volumetrischen Bestimmung der Thonerde und Phosphorsäure empfiehlt Fleischer jetzt eine weingeistige Lösung von Brasilin (Rothholzextract), welche sich beim Erwärmen mit einer selbst sehr verdünnten Lösung von essigs. Thonerde deutlich blauviolett färbt.

Ger.

Verdampft man, nach M. Pattison und J. Clark (4),

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 24. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 28. — (3) Jahresber. f. 1865, 707. — (4) Chem. News XVI, 259; Zeitschr. Chem. 1868, 191; Zeitschr. anal. Chem. VII, 249; N. Arch. ph. nat. XXXI, 335; Bull. soc. chim. [2] X, 29.

eine Lösung von Cer-, Didym- und Lanthanoxyd in wässriger Chromsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 110° , so lösen sich beim nachherigen Behandeln mit Wasser nur Didym- und Lanthanoxyd, während Cer-oxyd als gelblichweißes, erst beim Schmelzen mit zweifachschwefels. Kali löslich werdendes Pulver rein zurückbleibt.

Zur Nachweisung des Mangans in festen Körpern erhitzt man dieselben, nach C. D. Braun (1), in einer Perle von pyrophosphors. Natron an dem Ohr eines Platindrahts ein bis zwei Minuten in der Oxydationsflamme und befeuchtet dann die erkaltete Perle mit Salpetersäure, wo bei Gegenwart von Mangan entweder sogleich oder nach nochmaligem Erhitzen in dem äußeren Flammensaum die dem phosphors. Manganoxyd (2) angehörende rothviolette Färbung entsteht. — Auch zur Erkennung des Mangans in Lösungen läßt sich die Bildung des pyrophosphors. Manganoxys benutzen. Man vermischt eine mäßig concentrirte Lösung von pyrophosphors. Natron mit der auf Mangan zu prüfenden Flüssigkeit, bis der gebildete Niederschlag sich nicht mehr löst, erhitzt dann unter Zusatz von etwas Bleisuperoxyd zum Sieden und filtrirt. Das braun gefärbte Filtrat wird, bei Anwesenheit von Mangan, auf Zusatz von etwas Salzsäure in gelinder Wärme violettroth bis violettbraun. — Zur Nachweisung des Mangans in Pflanzentheilen trägt man dieselben allmähig in ein schmelzendes Gemisch von 5 Th. Salpeter und 1 Th. pyrophosphors. Natron ein. Die blaugrüne Masse nimmt, wiederholt mit Salpetersäure verdampft und schließlich nochmals zum Schmelzen erhitzt, eine Lilafarbe an.

Das Mangan läßt sich, nach W. Gibbs (3), analog

Mangan.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 73; Zeitschr. Chem. 1867, 541; Chem. Centr. 1867, 396. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 656. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 216; Chem. News XVII, 195; Zeitschr. Chem. 1867, 721; J. pr. Chem. CIII, 395; Zeitschr. anal. Chem. VII, 101; Bull. soc. chim. [2] IX, 201.

wie die Magnesia, als phosphors. Manganoxydul-Ammoniak bestimmen. Dieses Salz ist luftbeständig und so gut wie unlöslich in heissem Wasser, in Ammoniak und Ammoniak-salzen. Man versetzt die zu fällende Manganoxydullösung mit einem reichlichen Ueberschuß von phosphors. Natron, löst den weissen gallertartigen Niederschlag in überschüssiger Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt Ammoniak im Ueberschuß zu. Das sich nun in perlglänzenden, blaßrosenrothen Schuppen ausscheidende Salz wird nach viertelstündigem Sieden abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und gegläht. Färbt sich das Salz beim Auswaschen dunkler roth, so muß es von Neuem in Salzsäure gelöst und unter Zusatz von phosphors. Natron in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt werden.

Arsen.

R. Fresenius (1) fand, daß ein als chemisch rein bezogenes kohlen. Natron eine geringe Menge Arsen enthielt, so daß es beim Glühen mit Cyankalium im Kohlen-säurestrom deutliche Spuren eines Arsenspiegels gab. Es ist deshalb zweckmäßig, das zur Reduction des Schwefelarsens dienende Gemenge von 3 Th. kohlen. Natron und 1 Th. Cyankalium im verschlossenen Porcellantiegel zu schmelzen und stark zu erhitzen.

Fresenius (2) hat ferner durch Versuche festgestellt, daß bei der Behandlung des mit organischen Substanzen gemengten Schwefelarsens nach dem von Ihm und v. Babo beschriebenen Verfahren (Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, Verdampfen und Erhitzen des Rückstandes mit Schwefelsäurehydrat zur Zerstörung der organischen Materie) keine Verflüchtigung von arseniger Säure stattfindet, auch wenn die Temperatur bis zur reichlichen Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen gesteigert wurde.

Derselbe (3) besprach die Wichtigkeit quantitativer Bestimmungen der Gifte bei gerichtlichen Untersuchungen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 201. — (2) Ebendasselbst, 200. — (3) Ebendasselbst, 195.

E. Brescius (1) macht auf die schon von Wackenroder beobachtete Thatsache aufmerksam, daß mittelst Zink und Salzsäure entwickeltes Wasserstoffgas, auch wenn dasselbe durch ein Rohr mit Baumwolle geleitet wird, bei der Marsh'schen Probe auf Porcellan schwarze Flecken von Zink giebt, welche durch fortgerissenes Chlorzink bedingt sind. Mittelst Zink und Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas giebt diese Flecke nicht.

Zink.

H. Schweikert (2) hat die Beobachtung gemacht, daß Zinkoxyd von Phosphorsäure durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Behandeln der Schmelze mit Wasser nicht vollständig geschieden werden kann, sofern ein Theil der Phosphorsäure bei dem Zinkoxyd zurückbleibt und ein kleiner Theil des letzteren (als Zinkoxyd-Natron) in die Lösung übergeht. Nach Demselben ist ferner kohlens. Zinkoxyd in kohlens. Natron nicht ganz unlöslich und wird aus dieser Lösung auch durch längeres Kochen nicht gefällt. Bei der analytischen Fällung des Zinkoxyds ist daher ein erheblicher Ueberschuß an kohlens. Natron zu vermeiden oder vor dem Erhitzen zu neutralisiren.

Zur quantitativen Bestimmung des Blei's in löslichen oder unlöslichen Verbindungen erwärmt F. Stolba (3) die betreffende Verbindung in einem Platinschälchen mit salzsäurehaltigem Wasser und reinem Zink, bis zur vollkommenen Reduction des Blei's, die sich daran erkennen läßt, daß das vom Bleiüberzug befreite Zink in der Flüssigkeit seine blanke Beschaffenheit behält. Der ausgeschiedene Bleischwamm wird mit Brunnenwasser, dem ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt ist, in der Platinschale ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 150 bis 200° gewogen. Das hierbei entstandene Bleioxyd wird durch kalte Behandlung

Blei.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 226; Zeitschr. anal. Chem. VII, 247. —

(2) In der S. 259 angef. Notiz; ferner Zeitschr. anal. Chem. VII, 246. —

(3) J. pr. Chem. CI, 150; Zeitschr. Chem. 1867, 605; Zeitschr. anal. Chem. VII, 102; Bull. soc. chim. [2] VIII, 263; Chem. News XVII, 2.

mit Wasser, dem 2 bis 4 CC. Normalsalpetersäure zugefügt sind, in Lösung gebracht und die Menge des gelösten Blei's durch Zurücktittiren der unverbundenen Salpetersäure ermittelt.

Thallium.

Der Nachweis des Thalliums in gerichtlichen Fällen gelingt nach W. Marmé (1) am sichersten, wenn der entfärbte saure Auszug der Electrolyse unterworfen wird. Das auf diese Weise an einem Platindraht fixirte und vorsichtig mit destillirtem Wasser von anhängender Flüssigkeit gereinigte Metall bringt man dann direct in die Flamme des Spectralapparats.

Eisen.

Von der Beobachtung ausgehend, daß eine freie Salzsäure enthaltende EisenoxydLösung mit allmählig zugefügtem unterschweflgs. Natron nach der Gleichung $2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_3) + \text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{HCl} = 2\text{NaCl} + 2\text{FeCl} + \text{S}_4\text{O}_6, \text{HO}$ (also ohne Entwicklung von schwefliger Säure und ohne Fällung von Schwefel) sich umsetzt, empfiehlt A. C. Oudemans jun. (2) das nachstehende Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens. Man vermischt die das Eisen als Oxyd und außerdem freie Salzsäure enthaltende, zweckmäßig auf 40° erwärmte Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Lösung von Kupfervitriol, dann mit Schwefelcyankalium bis zur dunkelrothen Färbung, und läßt nun, zuletzt tropfenweise, die normale Lösung von unterschweflgs. Natron zufließen, bis die Flüssigkeit wasserhell erscheint. Das die Rolle einer Contactsubstanz spielende Kupferoxysalz vermittelt die rasche Reduction des Eisenoxys.

J. P. Cooke jr. (3) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silicaten, welches sich von dem von Werther (4) angegebenen nicht wesentlich unterscheidet.

(1) Aus Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXXXV, 286 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 508. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 129; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 400. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 347; Zeitschr. Chem. 1868, 222; J. pr. Chem. CII, 454; Zeitschr. anal. Chem. VII, 99; Bull. soc. chim. [2] X, 245. — (4) Jahresber. f. 1864, 714.

E. G. T o s h (1) hat Seine bei der Analyse von Röhren nach verschiedenen Methoden gemachten Erfahrungen mitgetheilt.

Zur Trennung von Eisen, Thonerde und Chrom für Chrom. qualitative Zwecke löst F. S. Barff (2) die ausgewaschenen und wieder getrockneten Oxyde in starker heißer Salpetersäure unter Zusatz von etwas chlors. Kali bis zur Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure. Nach der Ausfällung des Eisens (und Mangans) durch Kali und der Thonerde durch Salmiak läßt sich die Chromsäure durch ein Barytsalz erkennen.

Nickel und Kobalt können nach W. Gibbs (3) aus Nickel und
Kobalt. concentrirten neutralen Lösungen ihrer Salze durch Oxalsäure und einen großen Ueberschuß von starkem Alkohol vollständig ausgefällt werden. Dasselbe gilt für Kupfer-, Cadmium-, Zink-, Mangan- und Magnesiasalze, so wie für salpeters. Quecksilberoxyd und -oxydul. Dieses Verhalten ist indessen ohne praktische Bedeutung, da die Fällung durch Ammoniak- und Alkalisalze überhaupt verhindert wird und das gefällte oxals. Salz wegen seiner feinen Vertheilung kaum ohne Verlust gegläht werden kann. — Kobalt läßt sich leicht und vollständig ausfällen, wenn man die mit kohlen. Natron neutralisirte und mit essigs. Natron vermischte Lösung mit einem Ueberschuß von unterchlorig. Natron zum Sieden erhitzt.

Zur Nachweisung kleiner Mengen von Kobalt neben viel Nickel übersättigt Cl. Winkler (4) die verdünnte, von allen anderen Oxyden befreite Lösung mit Ammoniak und versetzt die klare blaue Flüssigkeit mit 1 oder 2 Tropfen einer verdünnten Lösung von übermangans. Kali. Bei

(1) Chem. News XVI, 67, 94, 168. — (2) Laborator. I, 89; Zeitschr. Chem. 1867, 412; Zeitschr. anal. Chem. VI, 445; Bull. soc. chim. [2] VIII, 339. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 213; Zeitschr. Chem. 1867, 719; J. pr. Chem. CIII, 394; Zeitschr. anal. Chem. VII, 259; Bull. soc. chim. [2] IX, 200. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 20.

Abwesenheit von Kobalt erhält die Lösung einen Stich ins Violette; bei spurweiser Anwesenheit desselben bleibt sie blau (da die Uebermangansäure durch das Kobaltoxydul reducirt wird) und nimmt auf weiteren Zusatz des Reagens eine violette Nuance an. Winkler konnte nach diesem Verfahren (das die absolute Abwesenheit aller anderen reducirenden Substanzen, auch des Eisens voraussetzt) noch 1 Th. Kobalt neben 5000 Th. Nickel nachweisen. — Derselbe empfiehlt ferner, das bei quantitativen Bestimmungen durch Reduction mittelst Wasserstoff erhaltene metallische Kobalt und Nickel, welche niemals rein sind, wenn sie von einem mit kieselensäurehaltigem Alkali gefällten Oxyd stammen, zur Controle in der S. 289 angegebenen Weise mit Goldchlorid zu behandeln, das gefällte äquivalente Gold zuerst mit Salpetersäure und hierauf mit Kalilauge zu erwärmen und nach dem Auswaschen und Glühen dessen Gewicht zu bestimmen.

Vermischt man, nach W. Skey (1), die Lösung eines Kobaltsalzes in Weinsäure oder Citronsäure mit überschüssigem Ammoniak und dann mit Ferridcyankalium, so entsteht eine auch bei sehr großer Verdünnung noch wahrnehmbare rothe Färbung.

Kupfer.

Lecoq de Boisbaudran (2) empfiehlt, das Kupfer Behufs seiner quantitativen Bestimmung und Trennung von Kobalt, Nickel, Zink, Magnesia u. s. w. durch den electrischen Strom auszufällen (3). Die schwach angesäuerte (völlig chlorfreie) Lösung der schwefels. Salze wird in einem Platintiegel mit dem in ein Platinblech endigenden positiven Pol, der Tiegel selbst mit dem negativen Pol von 2 Bunsen'schen Elementen in Verbindung gesetzt, wo sich das Kupfer nach einigen Stunden als leicht auszuwaschende Schicht abscheidet. Zur Trennung des Kupfers

(1) Chem. News XV, 111; Zeitschr. anal. Chem. VI, 227; Zeitschr. Chem. 1867, 350. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 488; Zeitschr. Chem. 1867, 622; Zeitschr. anal. Chem. VII, 253; Chem. Centr. 1867, 782. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1865, 685.

vom Eisen ist dieses Verfahren weniger geeignet, weil Eisenoxydsalze bei Gegenwart von Schwefelsäure das Kupfer stark angreifen. — C. Ullgren(1) bedient sich zur galvanischen Ausfällung des Kupfers einer etwa 4 Zoll langen und $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Glasröhre, die an einem Ende mit Blase dicht verbunden und am anderen mit einem Kork lose verschlossen ist, durch welchen ein Zinkstreifen auf- und abgeschoben werden kann. Das zu $\frac{5}{6}$ mit Kochsalzlösung gefüllte Rohr taucht mit dem mit Blase verschlossenen Ende ein wenig in die mit Schwefelsäure angesäuerte Kupferlösung und der in die Kochsalzlösung etwas eintauchende Zinkstreif steht mit einem Platinblech in Verbindung, auf welches die Platinschale mit der Kupferlösung gestellt wird. Bei 0,1 bis 0,15 Grm. Kupfer ist die Zersetzung in 4 bis 5 Stunden beendet.

Kupfer.

W. Gibbs (2) gründet auf die von A. Wurtz beobachtete Zersetzung des durch unterphosphorige Säure gefällten Kupferwasserstoffs in Wasserstoff und metallisches Kupfer eine quantitative Bestimmung dieses Metalls. Die nicht zu verdünnte etwas freie Schwefelsäure und das Kupfer nur als schwefels. Salz enthaltende Lösung wird mit einem unterphosphorig. Salz (am Besten unterphosphorig. Magnesia) im Ueberschuß versetzt, allmählig bis zur völligen Abscheidung des Kupfers auf 80 bis 90° erwärmt und letzteres nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserstoffstrom geglüht. Bei Anwesenheit von Salpetersäure ist die Fällung unvollständig; Salzsäure und Chlormetalle verhindern die Fällung durch Bildung von Kupferchlortür; Mangan, Nickel und Zink sind ohne störenden Einfluß; Antimon und Arsen müssen vorher entfernt werden. — Kupfererze werden zur Prüfung nach

(1) Aus Ofvers. af akad. förhandl. 1866 (Nr. 9), 217, in J. pr. Chem. CII, 477; Zeitschr. anal. Chem. VII, 255 und ausführlicher VII, 442. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 210; Zeitschr. Chem. 1867, 718; J. pr. Chem. CIII, 893; Zeitschr. anal. Chem. VII, 256; Chem. News XVII, 160; Bull. soc. chim. [2] IX, 200.

diesem Verfahren im feingepulverten Zustande geröstet, mit 4 Th. eines Gemenges von gleichen Mol. zweifachschwefels. Kali und Salpeter schwach geglüht und dann mit so viel concentrirter Schwefelsäure erwärmt, daß alles Kali in saures Salz umgewandelt wird. — Auch durch kohlen. Kali oder -Natron läßt sich nach Gibbs das Kupfer in verdünnter (im Liter nicht mehr als 1 Grm. Metall enthaltender) Lösung bei halbstündigem Sieden und unter Vermeidung eines großen Ueberschusses des kohlen. Alkali's vollständig ausfällen; das gleiche gilt für das Nickel, aber nicht für das Kobalt.

C. Aubel (1) empfiehlt zur Bestimmung des Kupferoxyduls im Rothkupfererz, Gaarkupfer u. s. w. die Probe als feines Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und schwefels. Silber in Berührung zu bringen. Es scheidet sich, entsprechend den Gleichungen: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2, \text{HO} = \text{Cu} + \text{CuO}, \text{SO}_2 + \text{HO}$ und $\text{Cu} + \text{AgO}, \text{SO}_2 = \text{Ag} + \text{CuO}, \text{SO}_2$, auf je 1 Aeq. Kupferoxydul 1 Aeq. Silber aus, welches letztere nach dem Auswaschen zu wägen ist.

G. Bischoff j. (2) hat eine Vorrichtung zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers angegeben.

de Lafolaye (3) beschreibt, ähnlich wie früher Flajolot (4), das volumetrische Verfahren zur Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium in ammoniakalischer Lösung als neu.

Molybdän. C. D. Braun (5) hat weitere Mittheilung über die Nachweisung des Molybdäns gemacht. Die dunkelrothe

(1) Aus dem Berggeist 1867, Nr. 64 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 377; Zeitschr. anal. Chem. VI, 456. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 433; Zeitschr. anal. Chem. VI, 459. — (3) Compt. rend. LXIV, 83; Zeitschr. anal. Chem. VI, 227; Chem. News XV, 217. — (4) Jahresber. f. 1862, 606; vgl. auch Jahresber. f. 1866, 810. Nach einer Angabe in Chem. News XV, 217 ist ganz dieselbe Methode zur Bestimmung des Kupfers schon im Jahre 1851 von Henry Parkes (im Mining Journal) beschrieben worden. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VI, 86; Chem. Centr. 1867, 401.

Färbung, welche eine ammoniakalische Lösung von Molybdänsäure durch kurzes Kochen mit nicht sehr übersättigtem gelbem Schwefelammonium annimmt und die in verdünnteren Lösungen rothgelb erscheint und nach längerer Zeit unter Abscheidung lachsfarbiger Flocken in Ziegelroth übergeht, ist bei einem Gehalt von 0,8 Milligrm. Molybdänsäure im Liter Lösung noch schwach wahrnehmbar. Die concentrirtere (2,5 bis 4 Grm. Molybdänsäure im Liter enthaltende) Lösung des Ammoniumsulfomolybdats (1) absorhirt in einer 1 Centim. dicken Schicht den brechbareren Theil des Spectrums bis zum Gelb vollständig; verdünntere Lösungen (0,040 bis 0,045 Grm. Molybdänsäure in 1000 CC. enthaltend) absorbiren Blau und Grün etwas über die Linien b und F oder von 85 bis 110 der Scala (wenn die Fraunhofer'sche Linie F mit 90 der Scala zusammenfällt; eine zweite Linie ist nicht angegeben); bei größerer Verdünnung ist das Absorptionsband verwaschen. — Setzt man der rothgelben Lösung Schwefelcyankalium und Aether (welche keine Veränderung bewirken) und hierauf eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür zu und schüttelt, so nimmt der Aether Schwefelcyanmolybdän auf und färbt sich zuerst orangeroth, der Luft ausgesetzt aber carminroth. Die braune, durch Zusatz von salzs. Zinnchlorürlösung zu molybdäns. Ammoniak entstehende Flüssigkeit zeigt gegen Schwefelcyankalium und Aether dasselbe Verhalten (2), welches auf der Bildung von Molybdänsesquichlorür und -sulfocyanür und Oxydation des letzteren zu carminrothem Sulfocyanid beruht, entsprechend den Gleichungen $\text{Mo}_2\text{Cl}_3 + 3\text{KCys} = 3\text{KCl} + \text{Mo}_2\text{Cys}_3$; $-4\text{Mo}_2\text{Cys}_3 + 4\text{HCl} + \text{O}_2 = 6\text{MoCys}_4 + 2\text{MoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Braun hat mittelst dieser Reactionen einen spurweisen Molybdängehalt im vanadinhaltigen Bohnerz von Haverloh aufgefunden. Bei Anwendung von 10 Grm. desselben gab die Mutter-

(1) Wahrscheinlich des von Bodensab (Jahresber. f. 1859, 163) beschriebenen Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{MoO}_3)_2\text{S}$. — (2) Jahresber. f. 1863, 679.

lauge des vanadins. Ammoniaks bei der angegebenen Behandlung eine dunkelrothe Färbung des Aethers und das aus 30 Grm. erhaltene Sulfomolybdat noch ein schwaches Absorptionsband.

Platin.

Zur analytischen Scheidung des Platins von anderen Platinmetallen wendet W: v. Schneider (1) das folgende, auf dem S. 314 ff. erwähnten Verhalten derselben beruhende Verfahren an. Das unreine Platin wird in Königswasser gelöst und der noch palladium- und rhodiumhaltige Rückstand von Iridium abfiltrirt. Die Lösung kocht man mit Natronlauge und Alkohol in der angegebenen Weise, löst den Niederschlag wieder in Salzsäure, fällt das Platin mittelst Chlorkalium, wäscht den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium aus und reducirt ihn nach dem Trocknen noch unter der Glühhitze mit Wasserstoff, worauf das ausgewaschene und getrocknete Platin gewogen wird. Die Flüssigkeit, woraus das Platin gefällt worden ist, wird mit Salzsäure angesäuert und mit chemisch reinem Zink versetzt, wodurch alle noch gelösten Platinmetalle als schweres Metallpulver gefällt werden, das man mit dem bei der Auflösung gebliebenen Rückstand vereinigt; der Eisengehalt wird in der mit Zink behandelten Lösung volumetrisch bestimmt. Dem Rückstand wird durch Behandlung mit Salpetersäure Kupfer und Palladium entzogen, welche man am genauesten durch Schütteln der Lösung mit etwas Quecksilber in einem verschließbaren Glasgefäße trennt, wodurch nur das Palladium gefällt wird; hierauf behandelt man denselben nochmals mit Königswasser und weiter in der angegebenen Weise, um den Rest des Platins zu erhalten. Die auf S. 316 unter I und II gegebenen Analysen sind nach diesem Verfahren ausgeführt.

(1) In der S. 314 angeführten Abhandlung; ferner Zeitschr. anal. Chem. VII, 262.

A. Mitscherlich (1) hat die organische Elementaranalyse durch zwei Methoden bereichert, welche neben der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auch die directe Bestimmung des Sauerstoffs, Chlors, Broms, Jods, Schwefels und Stickstoffs möglich machen und zugleich die bis jetzt üblichen Verfahrensweisen, von welchen sie auch im Princip wesentlich abweichen, an Genauigkeit der Resultate übertreffen. Wir müssen darauf verzichten, die Apparate, welche Mitscherlich zur Ausführung der Analysen anwendet und den Gang der Operationen in den Einzelheiten zu beschreiben, da zu deren Verständniß Abbildungen, wie sie Mitscherlich in Seiner ausführlichen Abhandlung gegeben hat, unerläßlich sind. Wir beschränken uns daher auf Folgendes.

I. Methode zur directen Bestimmung des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Sie beruht darauf, daß organische Substanzen durch Chlor bei Gegenwart von genügend Kohlenstoff in der Rothglühhitze unter Bildung von Chlorwasserstoff, welcher allen Wasserstoff, und von Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche allen Sauerstoff enthalten, zersetzt werden. Zur Ausführung der Verbrennung wird ein mit Hahn versehener Apparat zur continuirlichen Chlorentwicklung durch eine Chlorcalciumröhre mit dem Verbrennungsrohr, einer Porcellanröhre von 600 MM. Länge und 9 MM. innerem Durchmesser, verbunden, welche für die Analyse gasförmiger Substanzen vollständig, für die von festen und flüssigen Substanzen zum größten Theil mit vorher stark geglühter Holzkohle gefüllt wird. Die zu analysirende Substanz wird in Glasröhren von eigenthümlicher, und je nachdem die Substanz nur bei hohen Temperaturen, oder unterhalb 150° flüchtig oder zersetzbar oder gasförmig ist, verschiedener Einrichtung an die Chlorcalciumröhre angelegt und in die Verbrennungsröhre einge-

(1) Pogg. Ann. CXXX, 536; Zeitschr. anal. Chem. VI, 136; im Auszug Zeitschr. Chem. III, 496; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 551.

Organische
Analyse.

schoben. An die letztere schlossen sich die folgenden Apparate an : 1) eine Glaskugel zur Verdichtung condensirbarer Stoffe; 2) ein etwas modificirter Mitscherlich'scher Kaliapparat, der mit einer heiß gesättigten Lösung von salpeters. Blei gefüllt und zur Absorption der Salzsäure bestimmt ist (Chlor wird von dieser Lösung nur spurweise aufgenommen); 3) zur Absorption des Chlors und einiger Zersetzungsproducte eine Woulf'sche Flasche und ein Kugelapparat, welche beide mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür in 2 Th. Wasser und 1 Th. Alkohol, oder auch mit Eisenstücken und einer aus 1 Th. Salzsäure, 1 Th. Alkohol und 2 Th. einer concentrirten Eisenvitriollösung bestehenden Mischung gefüllt sind. An diese schließen sich 4) zur Absorption der Kohlensäure ein gewöhnlicher Mitscherlich'scher Kugelapparat mit Kalilösung und 5) zur Absorption des Kohlenoxyds drei mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure gefüllte Kugelapparate. Der letzte derselben ist durch eine Caoutchouc-röhre mit Glashahn mit einer mit Wasser gefüllten Pipette verbunden, um den Druck im Apparat beliebig reguliren zu können. Alle Röhren sind, wo dies erforderlich ist, nicht mit Korkstopfen, sondern mit Caoutchoucpfropfen oder Segmenten von Caoutchoucringen eingesetzt; an der Verbrennungsröhre werden diese durch einen Ueberzug von Gypsbrei befestigt. — Vor Beginn der Verbrennung wird die Röhre mit der Substanz eingeschaltet, die Verbrennungsröhre nur mit dem Kugelrohr und einem beliebigen Apparat zur Absorption von Chlor verbunden und nun unter Erhitzen des mit Kohle gefüllten Theils der Verbrennungsröhre so lange Chlor durchgeleitet, bis sich dieses nahezu rein erweist (1). Ein etwaiger Anflug von Wasser in der Kugelvorlage wird nun beseitigt, die gewonnenen

(1) Bei Anwendung von gewöhnlichem Braunstein wird immer zugleich eine Spur eines fremden Gases, wahrscheinlich Stickstoff, entwickelt, das aber auf die Bestimmungen ohne Einfluß ist.

Absorptionsapparate mit einander verbunden, mit Stickstoff gefüllt und an die Kugelvorlage angelegt. Nach Beendigung der Verbrennung, bei welcher je nach der Natur der Substanz noch besondere Vorrichtungen und Vorsichtsmafsregeln nothwendig sind, werden die Absorptionsapparate abgenommen, zuerst mit Stickstoff gefüllt und dann, nach Eintritt von Luft, gewogen. Bei sehr kohlenstoffreichen Stickstoffverbindungen (Chinin, Cinchonin) ersetzt Mitscherlich die Kalilauge, in welcher sich noch ein fremder Körper verdichtet, durch eine mit kalt gefällttem Thonerdehydrat gemischte Lösung von essigs. Blei. — Diese Methode ist in gleicher Weise auch auf alle diejenigen unorganischen Körper anwendbar, welche mit Kohle gemischt in der Glühhitze leicht und vollständig durch Chlor zersetzt werden, ohne dabei flüchtige Chlorverbindungen (wie die Schwefel- oder Selenmetalle) zu liefern.

II. Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Stickstoff. Das Princip derselben besteht darin, die zu untersuchende Substanz im Wasserstoffstrom zu verflüchtigen, den Gasstrom in reinem Sauerstoff zu verbrennen und die Verbrennungsproducte in gewogenen Apparaten zu sammeln, den Stickstoff aber dem Volum nach zu bestimmen. Die für die Verbrennung anzuwendende Röhre ist mit mehreren Biegungen und seitlich mit einem angelötheten Rohr zur Zuleitung von Sauerstoff versehen. Die Röhre, welche die zu analysirende Substanz enthält, wird mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung gesetzt, mit Wasserstoff gefüllt, das Gas entzündet und die Röhre nun in die Verbrennungsröhre eingeschoben, Sauerstoff zugeleitet und die Substanz zuerst gelinde, zuletzt aber sehr stark erhitzt. Bleibt hierbei ein Rückstand von Kohle, so wird derselbe für sich gewogen. Von den je nach der Natur der Substanz entstehenden Producten wird das Wasser durch eine in einer Biegung der Verbrennungsröhre enthaltene Schicht concentrirter Schwefelsäure zurückgehalten, so dafs nur trockene Dämpfe und

Organische
Analyse.

Gase entweichen, die Kohlensäure durch Kalilauge, die schweflige Säure (1) durch eine Lösung von zweifach-chroma. Kali, Chlorwasserstoff, Brom und Jod durch eine Schicht gefällten Quecksilberoxyds und eine Lösung von salpeters. Bleioxyd absorbiert. Die Schwefelsäure wird schließlich zur Austreibung der von derselben aufgenommenen flüchtigen Körper erhitzt, indem man zugleich den Wasserstoffstrom unterbricht und einen anhaltenden Strom von Sauerstoff durchleitet. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoffs wird der ganze Apparat mit reinem Sauerstoff gefüllt und bei Beginn der Verbrennung eine Phosphor enthaltende, bis dahin verschlossene Röhre angelegt, welche ihrerseits mit einer graduirten, mit Wasser gefüllten Glocke verbunden ist. In schwefelhaltigen Verbindungen läßt sich der Wasserstoff nicht nach dem unter I. gegebenen Verfahren bestimmen. Man verflüchtigt solche Substanzen in einem Strom von trockenem Kohlenoxyd, verbrennt die Dämpfe in trockenem Sauerstoff und sammelt das gebildete Wasser in einem mit Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure gefüllten Apparat. — Mitscherlich theilt eine Reihe von Analysen mit, welche nach diesen beiden Methoden ausgeführt wurden und welche zeigen, daß selbst bei Anwendung geringer Mengen von Substanz der Fehler in der Bestimmung des Sauerstoffs weniger als 0,25 pC., in der des Wasserstoffs unter 0,09 pC. und in der des Kohlenstoffs nur etwa 0,06 pC. beträgt.

R. Otto und O. v. Gruber (2) glühen die organische Substanz zur Bestimmung des Schwefelgehalts mit chroma.

(1) Um die kleine Menge von Schwefelsäure, welche bei der Verbrennung von Schwefel neben der schwefligen Säure entsteht, zu binden, ist in dem Verbrennungsrohr in einer Biegung eine Mischung von Chlorcalcium und schwefliger Kalk eingeschaltet, welche keine schweflige Säure zurückhält, aber die der Schwefelsäure entsprechende Menge von schwefliger Säure ausgießt. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 25; Zeitschr. Chem. 1867, 604; J. pr. Chem. CIV, 58; Chem. Centr. 1868, 679; Zeitschr. anal. Chem. VII, 117; Bull. soc. chim. [2] IX, 58.

Kupfer in einem weiten Verbrennungsrohr. Das aus schwefelsäurefreiem zweifach-chroms. Kali durch Fällung mit salpeters. Kupfer erhaltene und durch Decantiren und zweimaliges Auswaschen mit Wasser von dem meisten salpeters. Salz befreite chroms. Kupfer wird bei 100° getrocknet, mit der Substanz gemischt und bei der langsam auszuführenden Verbrennung das vordere Ende der Röhre nur so stark erhitzt, daß sich kein Wasser ansammeln kann, da bei starkem Glühen das schwefelsaure Kupfer Säure abgibt. Der Röhreninhalt wird nach der Verbrennung mit Salzsäure übergossen und ohne das Ungelöstbleibende vorher abzufiltriren, zur Reduction der Chromsäure längere Zeit mit Alkohol erwärmt. Das rein grüne Filtrat wird dann heiß mit Chlorbaryum gefällt.

Um bei der organischen Analyse gleichzeitig mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch den Stickstoff zu bestimmen, modificirt Schlösing (1) das übliche Verfahren, indem Er zur Verdrängung der Gase statt der Kohlensäure Sauerstoff anwendet und den gesammelten Sauerstoff und Stickstoff in einem besonderen Apparate trennt. Der letztere besteht aus zwei etwa 250 CC. fassenden Flaschen A und B, welche seitlich am Boden tubulirt und an diesen Tubulaturen mittelst eines etwa 0,5 Met. langen Kautschuk-schlauches verbunden sind. Die Flasche A, deren Oeffnung mit einem Glashahn geschlossen ist, wird vollständig mit siebartig durchlöcherter, in Röhrenform zusammengebogenen Kupferblechen gefüllt; in die Oeffnung der Flasche B wird eine etwas Wasser enthaltende Kugelhöhre eingesetzt. Beide Flaschen werden zu $\frac{2}{3}$ mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium, der $\frac{1}{4}$ ihres Volums Ammoniak zugesetzt ist, gefüllt. Um mittelst dieses Apparates aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff den letzteren zu isoliren, giebt man der Flasche B eine erhöhte Stellung,

(1) Compt. rend. LXV, 957; Zeitschr. Chem. 1868, 87; Zeitschr. anal. Chem. VII, 269.

Organische
Analyse.

so daß sich die Flasche A, deren Hahn geöffnet ist, füllt, schließt nun den Hahn, verbindet denselben mittelst einer mit Wasser gefüllten Caoutchouc-röhre mit einem gleichfalls mit Wasser gefüllten Capillarrohr, das in Form der Doyère'schen Pipette gebogen ist und dessen längerer Schenkel in die Glocke eingeführt wird, welche das Gasgemenge über Wasser enthält. Man erhöht nun die Flasche A und öffnet den Hahn, wodurch der Inhalt nach B fließt und das Gas nach A gesogen wird; im Augenblick, wo das Wasser am Hahn erscheint, wird dieser geschlossen. Der Sauerstoff wird vom Kupfer rasch absorbiert, wonach man den Stickstoff zur Messung wieder in die Glocke strömen läßt. — Die Verbrennung organischer Substanzen geschieht in folgender Weise. Ein Retörtchen mit etwa 35 Grm. vorher geschmolzenem chlors. Kali wird mittelst eines Korkes mit dem hinteren Ende der Verbrennungsröhre verbunden und zunächst diesem Ende in die Röhre ein Schiffchen mit einer gewogenen Menge von reinem scharf getrockneten kohlen. Bleioxyd (etwa 0,5 Grm.) eingeschoben. Die Füllung mit der Substanz, Kupferoxyd und einer Schichte metallischen Kupfers geschieht wie gewöhnlich. Das vordere Ende des Verbrennungsrohres wird ausgezogen (1) und mittelst eines Caoutchoucrohres mit dem Apparat für die Verdichtung des Wassers verbunden. Zwischen dem Kalirohr und der Flasche A wird eine kleine U-röhre mitschwefelsäuregetränktem Bimsstein eingeschaltet, um das Zurücktreten von Ammoniakdämpfen zu verhindern. Vor dem Beginn läßt man zur Entfernung der Luft langsam etwa $\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoff durch den Apparat strömen, verbindet denselben dann mit den beiden Flaschen, von welchen A bereits ein gemessenes Volum Stickstoff (etwa 50 CC.) enthält, um das Zurücksteigen der Lösung in den

(1) Um das Ansammeln von Wasser an dieser Stelle zu hindern, soll dieselbe mit einer Hülle von Messingblech umgeben und diese zuletzt durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt werden.

Kaliapparat zu hindern, öffnet den Hahn von A, nachdem B etwas erhöht gestellt wurde und erhitzt nun zunächst das metallische Kupfer und das kohlen. Blei, indem man den Sauerstoffstrom auf ein Minimum reducirt (die Kohlensäureentwicklung hat den Zweck, die Absorption des Sauerstoffs durch das Kupfer zu verringern). Man leitet die Verbrennung wie gewöhnlich, unterbricht nach der Beendigung derselben das Erhitzen des Kupfers und verdrängt nun den gasigen Röhreninhalt durch einen anhaltenden Sauerstoffstrom. Die dem kohlen. Blei entsprechende Kohlensäure wird von der gefundenen Menge subtrahirt. — Die von Schlösing nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind von mäßiger Genauigkeit.

Ch. Mène (1) bedient sich zur Bestimmung des Stickstoffs in solchen Substanzen, von welchen, wie von Dungstoffen, wenigstens 25 bis 30 Grm. angewendet werden können, irdener, mit Stücken von Kalihydrat gefüllter und mit einer Sicherheitsröhre versehener Retorten. Die Substanz wird mit starker Natronlauge befeuchtet, in kleinen Kugeln in die Retorte eingetragen und die letztere dann (und zwar der obere Theil zuerst) zum schwachen Glühen erhitzt. Das in Salzsäure aufgefangene Ammoniak muß als Platinsalmiak gewogen werden, da die empyreumatischen Producte die volumetrische Bestimmung verhindern.

Zur Erkennung von Cyan neben Chlor fällt F. S. Barff (2) die Lösung mit salpeters. Silber aus und digerirt den Niederschlag mit Kalilauge. Die abfiltrirte und verdünnte Lösung giebt dann beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen Niederschlag, wenn ein Cyanmetall vorhanden war.

Cyanverbindungen.

(1) *Compt. rend.* LXIV, 42; *Zeitschr. Chem.* 1867, 158; *J. pr. Chem.* CI, 442; *Zeitschr. anal. Chem.* VI, 461; *Dingl. pol. J.* CLXXXV, 398. — (2) *Laborat. I.*, 345; *Zeitschr. Chem.* 1867, 734; *Bull. soc. chim.* [2] IX, 312.

W. F. Gintl (1) empfiehlt, zur volumetrischen Bestimmung des Ferrocyankaliums mittelst übermangans. Kali nach dem Verfahren von de Haen (2), die Lösung statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure anzusäuern, weil in diesem Fall durch Ausbleiben der milchigen Trübung die Endreaction sicherer erkannt werden kann. Noch schärfer läßt sich die Vollendung der Reaction erkennen, wenn man der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung eine Spur eines löslichen Eisenoxysalzes zufügt. Die dadurch bedingte blaue oder blaugrüne Farbe geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur der Ferrocyanverbindung in eine gelbe oder röthliche über. Ferridcyanverbindungen lassen sich auf diesem Wege volumetrisch bestimmen, wenn man dieselben vorher in neutraler oder alkalischer Lösung mittelst Natriumamalgam in Ferrocyanverbindungen überführt. — Das Ferrocyankalium eignet sich nach Gintl sehr gut zur Herstellung von normalen Lösungen des übermangans. Kali's.

Essigsäure.

G. Merz (3) sucht bei der volumetrischen Bestimmung der Essigsäure dem Uebelstand, daß bei der Neutralisation das essigs. Natron der Lackmustinctur eine violette Farbe ertheilt, eine Blaufärbung also erst durch einen größeren Zusatz des Alkali's zu erreichen ist, durch Anwendung von Curcumatinctur als Indicator abzuhefen. Eine Lösung von neutralem essigs. Natron färbt Curcumatinctur hellgelb; bei Zusatz eines Tropfens Natronlauge wird die Flüssigkeit braun und durch Essigsäure wieder gelb, auch wenn sehr viel essigs. Natron zugegen ist.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 841; Zeitschr. Chem. 1867, 572; Zeitschr. anal. Chem. VI, 446; J. pr. Chem. CI, 361; Chem. Centr. 1867, 1018; Bull. soc. chim. [2] IX, 202; J. pharm. [4] VIII, 120. — (2) Jahresber. f. 1864, 741. — (3) J. pr. Chem. CI, 301; Zeitschr. Chem. 1868, 94; Zeitschr. anal. Chem. VII, 275; Chem. Centr. 1868, 463; Bull. soc. chim. [2] VIII, 264.

C. O. Čech (1) kommt bei der kritischen Prüfung Gerbsäure. der zur technischen Bestimmung der Gerbsäure vorgeschlagenen Methoden (2) zu dem Resultat, daß die Methode von Hammer (3) die genauesten Resultate liefert, die von Löwenthal (4) am schnellsten ausführbar ist, aber den Gehalt zu hoch ergiebt, weil auch die Gallussäure oxydirt wird, und daß ferner die Methode von Fleck (5), in der von E. Wolff gegebenen Modification und die von Risler Beunat (6) ebenfalls constante aber etwas zu niedrige Resultate liefern. Die übrigen fand Čech nicht empfehlenswerth (die von Wagner wurde nicht geprüft). — Auch J. Watts (7) gab eine solche kritische Zusammenstellung.

Ph. Büchner (8) hat bei der Bestimmung des Gerbsäuregehaltes in einer größeren Zahl von Eichenrinden die Methoden von Löwenthal, Löwe (9) und Wagner (10) einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Er stellte fest, daß die in der Eichenrinde neben Gerbsäure vorkommende

(1) Aus dessen Habilitationsschrift: Studien über quantitative Bestimmungsmethoden der Gerbsäure, Heidelberg 1867 im Auszug in Zeitschr. anal. Chem. VII, 180. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 734; f. 1866, 821. — (3) Jahresber. f. 1860, 679. — (4) Jahresber. f. 1860, 680. — (5) Gerberzeitung 1860, Nr. 2 und 4; Zeitschr. anal. Chem. I, 108; VI, 234. Fleck fällt den gerbsäurehaltigen Auszug durch überschüssiges essigs. Kupferoxyd, und bestimmt den Ueberschuß des Kupfers volumetrisch mit Cyankalium. Zur Trennung des galluss. Kupferoxyds, welches ebenfalls unlöslich ist, empfiehlt Derselbe den Niederschlag mit anderthalb kohlen. Natron auszukochen, wodurch das galluss. Salz in Lösung gehe. Wolff (Zeitschr. anal. Chem. I, 103; V, 234) fällt den siedenden Auszug mit neutralem essigs. Kupferoxyd, wäscht den Niederschlag heiß aus und bestimmt den Kupfergehalt durch Glühen und Oxydiren. Nach Seinen Bestimmungen verhält sich die Menge des Kupferoxyds im Niederschlag zur Gerbsäure wie 1 : 1,804. Durch kohlen. Ammoniak wird nach Wolff auch das gerbs. Kupferoxyd zersetzt. — (6) Jahresber. f. 1863, 714. — (7) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 515. — (8) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 250, 330; im Auszug Zeitschr. anal. Chem. VII, 189. — (9) Jahresber. f. 1865, 743. — (10) Jahresber. f. 1866, 819.

Gerbsäure. Pectinsäure, auf welche Löwe (1) zuerst aufmerksam machte, und welche in der von Demselben angegebenen Weise, frei von Gerbsäure aber nur durch Fällen des Auszugs mit Alkohol, Pressen des mit Alkohol gewaschenen Niederschlages, Wiederauflösen in Wasser und wiederholte gleiche Behandlung abgeschieden werden kann, aus ihrer wässrigen Lösung durch viele Metallsalze (Zinnchlorür, essigs. Kupferoxyd, -Bleioxyd und -Eisenoxyd), durch eine Mischung von Leim- und Alaunlösung, durch thierische Haut (wiewohl sie sich mit derselben nicht verbindet) gefällt und auch durch übermangans. Kali oxydirt wird (sie erfordert 0,172 Th. der Menge von übermangans. Kali, welche für ein gleiches Gewicht Galläpfelgerbsäure nothwendig ist). Ihre wässrige Lösung giebt dagegen mit Brechweinstein, mit Leimlösung und mit Alaunlösung für sich, mit einer Mischung von Leim- und Salmiaklösung, sowie mit Cinchoninsalzen keinen Niederschlag. Es folgt hieraus, daß alle Methoden, nach welchen Gerbsäure in pektinsäurehaltigen Lösungen mittelst der oben genannten Substanzen bestimmt wird, zu hohe Resultate geben müssen. Ein weiterer Fehler, welcher den meisten der bisher angewendeten Methoden gemein ist, liegt in der Annahme, daß die Galläpfelgerbsäure (welche durch Gährung und durch verdünnte Säuren spaltbar ist und nicht gerbt) mit der Gerbsäure der Eichenrinde und der physiologischen Gerbsäure (2) überhaupt (welche gerbt aber unter den genannten Bedingungen nicht spaltbar ist) identisch sei. Die Methode von Wagner, welche auf dem richtigen Princip beruht, zur Bestimmung der Eichengerbsäure von Eichengerbsäure auszugehen, liefert nach Büchner Resultate, die dem wahren Gehalt am nächsten kommen. Er empfiehlt, mehrere Portionen des Rindenauszugs von je 50 CC. in Kölbchen mit 2, 3, 4 und mehr CC. der

(1) Jahresber. f. 1865, 743. — (2) Zeitschr. anal. Chem. V, 1,

titrirten, mit essigs. Rosanilin versetzten Cinchoninlösung durch sanftes Rotiren zu mischen (nach Schütteln setzt sich der Niederschlag nicht mehr ab) und in Probirröhren zu gießen, wo nach wenigen Minuten die Abscheidung des Niederschlags erfolgt und die Färbung der klaren Flüssigkeit erkennbar ist. Durch Wiederholung des Versuchs mit intermediärem Zusatz kann dann ein genaueres Resultat erhalten werden. Mengen von 0,1 CC. der Cinchoninlösung haben aber keinen merklichen Einfluß, was die Schärfe der Bestimmung beeinträchtigt (1). — Von den zahlreichen vergleichenden Bestimmungen, welche Büchner mittheilt, führen wir zur Beurtheilung der Zuverlässigkeit der Methoden nur einige an. Es betrug der proc. Gerbsäuregehalt verschiedener trockener Rinden, bestimmt nach der Methode von

Rinde vom	Löwenthal	Löwe	Wagner
1. { Stamm	10,15	5,39	4,90
{ Zweigen	12,37	8,63	6,13
2. Stamm	13,04	8,03	7,12
3. "	11,79	7,36	4,79
4. "	12,18	9,19	5,73
5. "	14,55	12,52	4,88
6. { Stamm	11,84	8,27	5,56
{ Zweigen	12,78	9,54	5,54
7. Stamm	11,03	6,27	7,58
8. "	10,00	5,29	5,39
9. { Unterer Stamm	9,82	6,88	3,58
{ Oberer Stamm	14,79	11,18	4,74.

Bezüglich der Schwankungen im Gerbsäuregehalt der Eichenrinde nach der Art der Bäume, ihrem Alter, der Lage und der Bodenbeschaffenheit verweisen wir auf die Abhandlung. Im Allgemeinen enthält die Rinde des oberen

(1) Rosanilinsalze sind nach Büchner wegen der größeren Leichtigkeit des gerbs. Rosanilins (von welchem 100 Th. Wasser bei 14° 0,0276 Th. aufnehmen) zur Fällung der Gerbsäure nicht geeignet. Bei dem Wagner'schen Verfahren wird das gerbs. Rosanilin bei der Fällung des Cinchoninsalzes mit niedergerissen.

Stammes mehr als die des unteren Theils und die der Zweige am meisten.

Organische
Basen.

Maury (1) hat Tafeln zur Erkennung der wichtigsten organischen Basen mitgetheilt.

Nach W. Marmé (2) werden die meisten Pflanzenbasen selbst bei starker Verdünnung aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Jodcadmiumkalium gefällt. Die weissen, anfangs flockigen Niederschläge werden zum Theil bald krystallinisch und lösen sich leicht in Alkohol und in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, wenig in Wasser, nicht in Aether. Sie zersetzen sich zum Theil beim längeren Stehen, ähnlich wie die entsprechenden Jodquecksilber- und Jodwismuthverbindungen, und geben, nach dem Uebersättigen mit einem Alkali, die Base an ein geeignetes Lösungsmittel (z. B. Benzol) ab. — Morphin wird aus concentrirter Lösung gallertartig, aus verdünnter in federigen Krystallen, Chinin sowie Strychnin bei 10000 facher Verdünnung flockig und vollständig gefällt. — Das durch Eintragen von Jodcadmium in eine concentrirte siedende Lösung von Jodkalium bis zur Sättigung und Zusatz des gleichen Vol. kalt gesättigter Jodkaliumlösung bereitete Reagens ist nur in verdünnter Lösung nicht haltbar.

Die gelben Niederschläge, welche in Phosphormolybdänsäure durch organische Basen entstehen, verhalten sich nach einer Mittheilung von M. Seligsohn (3) gegen essigs. Alkalien analog wie die früher (4) beschriebene Ammoniakverbindung, $2(3\text{NH}_4\text{O}, \text{PO}_5) + 15(\text{HO}, 4\text{MoO}_3)$,

(1) Aus l'Union pharmaceut. 1866, Nr. 8 in N. Jahrb. Pharm. XXVI, 222; Zeitschr. anal. Chem. VI, 234. — Eine Uebersicht des Verhaltens einiger flüchtigen Basen gegen Reagentien findet sich in Zeitschr. anal. Chem. VI, 125. — (2) N. Rep. Pharm. XVI, 306; Zeitschr. anal. Chem. VI, 123; Zeitschr. Chem. 1867, 572; Bull. soc. chim. [2] IX, 203. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 394; Bull. soc. chim. [2] VIII, 330. — (4) Jahresber. f. 1856, 375.

d. h. sie setzen sich beim Erwärmen mit essigs. Kali oder essigs. Natron unter Ausscheidung der organischen Base und Freiwerden von Essigsäure um. Ausgewaschenes phosphormolybdäns. Caffeïn löst sich in der Wärme leicht in überschüssigem essigs. Natron und aus der verdampften Lösung setzt sich beim Erkalten reines Caffeïn ab; phosphormolybdäns. Strychnin und phosphormolybdäns. Chinin geben bei gleicher Behandlung Niederschläge von Strychnin und Chinin.

G. Dragendorff (1) bespricht in einer weiteren Mittheilung über Abscheidung und Nachweisung von Alkaloiden (2) bei gerichtlichen Untersuchungen das Verhalten derselben in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung und in der aus dieser durch Uebersättigen mit Ammoniak erhaltenen Flüssigkeit gegen Petroleumäther (den zwischen 35° und 80° siedenden Antheil des Erdöls), Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Aether. In den Petroleumäther gehen beim Schütteln mit demselben über 1) aus der sauren gelinde erwärmten Lösung: Piperin (und das nicht basische Cubebin); 2) nicht aus der sauren, sondern nur aus der alkalischen Flüssigkeit: Narcotin, Thebain, Veratrin, Papaverin, Brucin, Strychnin, Emetin, Nicotin, Coniin, Chinin, Chinidin, Cinchonin (die Chinabasen scheiden sich rasch wieder aus) und im Augenblick des Freiwerdens auch Codein; 3) weder aus der sauren Lösung noch aus der alkalischen Flüssigkeit: Caffeïn, Physostigmin, Theobromin, Aconitin, Delphinin, Colchicin, Atropin, Hyoscyamin, Solanin, Narceïn, Curarin, Berberin (Digitalin und Colocynthin). Amylalkohol und Chloroform entziehen auch der sauren Lösung mehr oder weniger leicht Narcotin, Piperin, Delphinin, Colchicin, Veratrin, Theobromin, Thebain, Papaverin und spurweise Brucin,

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 668; Zeitschr. anal. Chem. VII, 521; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 169. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 821

Aconitin und Berberin. — Auf Dragendorff's weitere Angaben über die Trennung und Erkennung der einzelnen Alkaloide können wir nur verweisen. — Auch Schachtrupp (1) hat die Nachweisung der giftigen Alkaloide besprochen und die Vorzüge des Amylalkohols zur Extraction derselben nach dem von Erdmann und v. Uslar (2) beschriebenen Verfahren gegenüber dem von Dragendorff empfohlenen Benzol erörtert.

W. A. Guy (3) empfiehlt zur Sublimation der organischen Basen nach dem Verfahren von Helwig (4), statt des Platinblechs die Anwendung eines dünnen Porcellanscherbens, auf welchem ein mit einem Glasplättchen bedeckter Glasring liegt. Bezüglich des von Guy ausführlich beschriebenen Verhaltens des Morphins bei der Sublimation und der Sublimate gegen Reagentien verweisen wir auf die Abhandlung. — Derselbe (5) hat auch Mittheilung gemacht über die Temperaturen, bei welchen verschiedene organische wie unorganische giftige Substanzen schmelzen und sublimiren.

Morphin.

Zur Bestimmung des Morphingehalts im Opium wendet G. Fleury (6) das folgende Verfahren an. 2 Grm. zerschnittenen Opiums werden mit 8 CC. einer Lösung von oxals. Ammoniak (zur Zersetzung des mecons. Kalks) macerirt, nach einigen Stunden zerrieben, auf ein Filtrum gebracht und mit 5 CC. Wasser nachgewaschen. Dem Filtrat setzt man ein gleiches Volum 80procentigen Weingeist, sodann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, überläßt die Mischung unter öfterem Umschütteln in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst, bringt nun das Ganze auf ein Filter und wäscht den Kolben mit einigen CC. 40procentigen Weingeists nach. Das getrock-

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 1. — (2) Jahresber. f. 1861, 866. — (3) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 719; IX, 10, 58, 106, 195; Chem. News XV, 305; Bull. soc. chim. [2] VIII, 131. — (4) Jahresber. f. 1864, 726. — (5) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 370. — (6) J. pharm. [4] VI, 99.

Morphin.

nete Filter nebst Inhalt bringt man in den nicht gereinigten Kolben zurück, übergießt es nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Tinctur von St. Marthaholz mit einem genau gemessenen, etwas überschüssigen Volum einer titrirten Oxalsäurelösung (4,42 krystallis. Säure im Liter), wozu 10 bis 15 CC. ausreichen (die saure Flüssigkeit färbt sich gelb), verdünnt mit 100 CC. Wasser und bestimmt nun mit einer verdünnten titrirten Natronlauge den Säureüberschuß. Zweckmäßiger theilt man hierzu die Lösung in zwei Hälften. Jeder CC. der Oxalsäurelösung entspricht 0,02 Grm. Morphin. Fleury giebt an, daß bei Bestimmungen nach diesem Verfahren unter Anwendung bekannter Mengen von Morphin (etwa 0,1 Grm.) der Verlust nicht über 1 Milligramm. betrug. — A. Guilliermond (1) hat das von Ihm beschriebene Verfahren (2) in folgender Weise modificirt. Man zerreibt 15 Grm. Opium mit 120 CC. 70 procentigem Weingeist bis zur vollständigen Vertheilung, bringt die Mischung in ein Glasgefäß und schüttelt sie wiederholt, nachdem das Gewicht wenn nöthig auf 125 Grm. ergänzt wurde, filtrirt nach einiger Zeit und bringt 80 CC. des Filtrats (10 Grm. Opium entsprechend) in ein weithalsiges Stöpselglas. Man läßt alsdann mittelst einer ausgezogenen Pipette 2 Grm. Ammoniakflüssigkeit auf den Boden des Gefäßes fließen und verstopft das Glas ohne die beiden Schichten zu vermischen. Nach 36 Stunden ist das Morphin in dicken röthlichen Krystallen, das Narcotin in feinen weißen Nadeln abgeschieden; sie werden durch Abschlämmen getrennt und das Morphin mit kochendem Wasser gewaschen. Stärkerer oder schwächerer Weingeist ist zu der Probe weniger geeignet. Da aber auch in dem 70procentigen Weingeist eine erhebliche Menge Morphin (nach Guilliermond etwa $\frac{1}{6}$ des ganzen Gehaltes) gelöst bleibt, so liefert das Verfahren überhaupt keine absolute, sondern

(1) J. pharm. [4] VI, 102. — (2) Jahresber. f. 1849, 607.

Morphin. unter gleichen Bedingungen nur vergleichbare Resultate. — L. Schachtrupp (1) beschreibt eine Methode, welche sich auf die Löslichkeit des Narcotins und die Unlöslichkeit des Morphins in Benzol und die Leichtlöslichkeit des Morphins in Amylalkohol gründet. Man übergießt eine gewogene Menge Opium mit einer Lösung von kohlen. Natron, verdampft nach der schnell erfolgenden vollständigen Vertheilung des Opiums die noch alkalische Mischung im Wasserbade, behandelt den staubig trockenen Rückstand einige Male mit heißem Benzol, bringt das Filtrum, durch welches der Auszug filtrirt wurde, wieder zum Rückstand, verjagt in der Wärme den Rest des Benzols und extrahirt nun mit siedendem Amylalkohol. Aus den vereinigten Auszügen krystallisirt beim Erkalten der größte Theil des Morphins. Man gießt den Amylalkohol ab, destillirt denselben zum größten Theil, schüttelt den braun

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 1; Zeitschr. anal. Chemie VII, 284, 509. Auch für die Darstellung des Morphins empfiehlt Schachtrupp die Behandlung des Opiums mit kohlen. Natron und die vorläufige Erschöpfung der getrockneten Masse mit heißem Benzol. Den wieder getrockneten Rückstand übergießt Er mit Wasser, setzt concentrirte Essigsäure zu, erwärmt einige Zeit, colirt und behandelt das Ungelöste noch mehrere Male in derselben Weise. Die vereinigten Auszüge werden bis auf das doppelte Gewicht des angewandten Opiums verdampft, mit schwach überschüssigem Ammoniak versetzt und das nach längerer Ruhe abgeschiedene Morphin nochmals in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Zur schließlichen Reinigung wird dasselbe in siedendem Amylalkohol aufgelöst, aus welchem es ohne Anwendung von Thierkohle beim Erkalten farblos krystallisirt. — Farbstoffe und extractive organische Substanzen werden überhaupt von Amylalkohol in viel geringerem Grade als von Weingeist aufgenommen. Der rohe (durch öfteres Ausziehen der zerkleinerten Krähenaugen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in der Wärme, Fällen des durch Verdampfen concentrirten Auszugs mit Ammoniak und Abwaschen erhaltene und getrocknete) Niederschlag von Strychnin und Brucin liefert ebenfalls, mit heißem Amylalkohol extrahirt, sogleich rein weiße Krystalle. Ebenso erwies sich auch für die Darstellung des Theeins die Anwendung von Amylalkohol vorthellhaft, nicht aber für die des Atropins.

gefärbten Rückstand noch heiß mit salzsäurehaltigem Wasser, löst in demselben auch die bereits erhaltenen Krystalle, verdampft die Lösung bis zum doppelten Gewicht des angewendeten Opiums, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Das abgeschiedene, noch etwas gefärbte, sonst aber reine Morphin wird nach 24 Stunden gesammelt, abgewaschen, getrocknet und gewogen. Zwei Proben Smyrnaer Opiums (a, b) ergaben Schachtrupp I nach diesem Verfahren, II nach dem von Merck:

	I.	II. *)
a)	8,30	8,29 pC. Morphin
b)	7,96	8,01 "

*) etwas narcotinartig.

Zur Erkennung von Anilin neben Toluidin vermischt Anilin.
A. Rosenstiehl (1) die ätherische Lösung der zu prüfenden Base mit dem gleichen Vol. Wasser und setzt dann tropfenweise Chlorkalklösung zu. Es entsteht eine braune, vom Toluidin herrührende Trübung, die beim Umschütteln vom Aether aufgenommen wird, während das Anilinblau in der wässrigen Lösung leicht zu erkennen ist.

J. Wolff (2) empfiehlt, die relativen Mengen von Anilin und Toluidin, welche in dem Anilin des Handels enthalten sind, aus dem Siedepunkt der bei der fractionirten Destillation übergehenden und gewogenen Portionen zu berechnen. Vgl. den Bericht über techn. Chemie bei Anilinfarben.

R. Warrington j. (3) macht darauf aufmerksam, daß Holzfaser.
zur Erzielung gleichförmiger Resultate bei der Bestimmung der Holzfaser (dem in verdünnter Schwefelsäure und Alkalien unlöslichen Theil) in einer Pflanzensubstanz die Säure wie das Alkali stets von derselben Concentration anzuwenden seien. Der Gehalt an Holzfaser wird fast stets zu hoch gefunden, wenn der Pflanzensubstanz das Fett nicht vorher durch Aether entzogen wird.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 357; Zeitschr. Chem. 1868, 313; Bull. soc. chim. [2] IX, 410. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 353; Zeitschr. Chem. 1868, 312. — (3) Chem. News XV, 41.

Zucker.

C. Scheibler (1) hat die, theils durch unsichere Angaben über das Rotationsvermögen des Zuckers, theils durch mangelhafte Einrichtung der Polarisationsapparate so wie auch durch die Schwierigkeit der Erkennung der Uebergangsfarbe bedingten Fehlerquellen bei der optischen Zuckerbestimmung und deren Beseitigung besprochen.

H. Landolt hat eine größere Zahl von Rohzuckern und Zuckersyrupen analysirt und die bei dieser Untersuchung gesammelten Erfahrungen und erhaltenen Resultate in einer besonderen Schrift (2) veröffentlicht. Er fand, daß die bei der optischen Zuckerbestimmung erreichbare Genauigkeit, verschiedene Instrumente (bei Landolt's Versuchen wurde ein Soleil'sches und ein Ventzke'sches Saccharimeter und ein Polarisstrobometer von Wild benutzt) und verschiedene Beobachter inbegriffen, durchschnittlich auf 0,7 pC. angenommen werden kann, und wenn bei technischen Untersuchungen auch der verschiedene Wassergehalt der Proben aus demselben Gefäß berücksichtigt wird, auf 1 pC. Für feste Zucker und concentrirte Lösungen derselben ist die optische Prüfung genauer als die Titrirung mit weins. Kupferoxydkali; für verdünnte Lösungen, so wie für Syrupe, bei welchen die fremden optisch-activen Substanzen auf das Rotationsvermögen von bedeutendem Einfluß sind, ist die Titrirung vorzuziehen (3).

(1) Aus der Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1867, 210 in Zeitschr. Chem. 1867, 617; Zeitschr. anal. Chem. VI, 466; Bull. soc. chim. [2] IX, 204. — (2) Bericht über die chemischen Analysen, welche auf Veranlassung des königl. preussischen Ministeriums für Handel — — mit Rübenroh Zucker ausgeführt worden sind. Berlin 1867; im Auszug Zeitschr. anal. Chem. VII, 1; J. pr. Chem. CIII, 1; Chem. Centr. 1868, 793; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 251. — (3) Die directe Bestimmung des Wassergehalts der Rohzucker durch Austrocknen im Luftbad bei 55 bis 60° liefert nach Landolt genauere Resultate als die indirecte, nach den hierfür gegebenen Tafeln durch Ermittlung des specifischen Gewichts der für die optische Prüfung bereiteten Normallösung mittelst Aräometerspindeln. Die letztere ergab durchschnittlich um 0,4 pC. (des Zuckergewichts) zu niedrige Resultate. Bei Syrupen gelingt das Austrocknen nur schwierig, am besten, indem sie mit viel Quarzsand oder

J. Boussingault (1) hat gelegentlich Seiner Untersuchungen über die Gährung zuckeriger Früchte (vgl. den Bericht über techn. Chemie) gefunden, daß die Bestimmung des Zuckers aus der Menge von Kohlensäure, welche bei der Gährung und Nachgährung der Lösung entwickelt wird, sehr fehlerhafte Resultate liefert, wenn man der Berechnung die Gay-Lussac'sche Gleichung zu Grunde legt. Aepfelmost mit 1 Grm. Glucose ($C_6H_{12}O_6$) ergab nach Beendigung der langsamen Gährung (2) in zwei Versuchen 297,8 und 294,2 CC. Kohlensäure bei 0° und 760 MM. Druck, während die berechnete Menge 248,6 CC. beträgt. Gleichwohl enthielt die Flüssigkeit noch gährungsfähigen Zucker.

Recknagel (3) hat die wirklichen spec. Gewichte, Weingeist. welche Weingeist von 30 bis 100 Vol.-pC. bei den Temperaturen zwischen — 39 und + 47° C. zukommen, bestimmt und für die einzelnen (Reaumur'schen) Grade berechnet. Wir können auf die Abhandlung, in welcher auch über einige Versuche zur Vergleichung des Quecksilber- und Weingeistthermometers mit dem Luftthermo-

zerstoßenem Glas gemengt, im luftverdünnten Raume neben Chlorcalcium, zuletzt neben wasserfreier Phosphorsäure auf 100° erhitzt werden. Die Bestimmung aus dem specifischen Gewicht ergab bei Syrupen den Wassergehalt durchschnittlich um 4 pC. zu niedrig. — Durch einen besonderen Versuch — Fällen des Rohzuckers oder des daraus bereiteten Syrups mit Bleiessig, Zersetzung des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Sättigen der sauren Flüssigkeit mit Kali, Filtriren durch Kohle, Verdampfen zur Trockne und Einäschern gewogener Mengen dieses aus oxals., citrons. und weins. Kali bestehenden Salzgemenges — stellte Landolt noch fest, daß die organischen Salze des Rohzuckers und der Melasse durchschnittlich die Hälfte ihres Gewichts an kohlen. Kali (das den wesentlichsten Bestandtheil der Asche des Rohzuckers bildet) zurücklassen. Für je 1 Theil Asche sind demnach 2 Th. Salze zu berechnen. Vgl. S. 843. — (1) Ann. ch. phys. [4] VIII, 224. — (2) Die Gährung fand ohne Zusatz von Hefe in einer Glocke über Quecksilber statt und dauerte vom 2. November bis zum 16. Mai. — (3) Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissenschaften, mathem.-physikalische Klasse 1866, II, 327; kurze Inhaltsanzeige in Zeitschr. anal. Chem. VI, 269.

meter bei Temperaturen unter 0° berichtet ist, nur hinweisen.

Zucker und
Alkohol in
Liqueuren.

J. J. Pohl (1) empfiehlt zur raschen (annähernden) Bestimmung des Rohrzucker- und Alkoholgehalts in Liqueuren, das spec. Gew. (D_0) desselben bei 15° oder einer naheliegenden Temperatur, den Zuckergehalt mittelst des Polarisationsapparates zu ermitteln und in die entsprechende Dichte D_z für die Temperatur 15° umzusetzen (2). Aus der Gleichung $D_z = 1 + D_0 - D_z$ ergibt sich die Dichte D_z , welche dem Alkoholgehalt des Liqueurs bei 15° entspricht und aus welcher sich nach bekannten Tafeln (3) die Gewichtsprocente ableiten lassen. Wurde das spec. Gew. des Liqueurs nicht bei 15° bestimmt, so erhält man die Dichte D_z aus der beobachteten D_0 nach der Gleichung $D_z = D_0 \pm 0,00016 t_n$, in welcher t_n den Unterschied zwischen 15° und der Beobachtungstemperatur bezeichnet und positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem die letztere höher oder niedriger als 15° war. Für Liqueure, welche Traubenzucker oder Glycerin enthalten, ist diese Methode nicht brauchbar.

A. Vogel (4) schlägt zu demselben Zweck vor, das spec. Gew. des unveränderten und des (durch Verdampfen auf die Hälfte) von Weingeist befreiten und durch Zusatz von Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Liqueurs, beide bei 15° zu bestimmen. Bezeichnet A das spec. Gew. und Z den procentischen Zuckergehalt des Liqueurs, ferner B das spec. Gew. des gekochten Liqueurs, so ergibt sich der Gehalt an Zucker, wenn dieser Rohrzucker (spec. Gew. 1,606) ist, aus der Gleichung $Z = \frac{265 (B-1)}{B}$. Der in 100 Th. des Liqueurs enthaltene Wein-

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 153; Zeitschr. anal. Chem. VI, 270. —

(2) Tafeln hierfür finden sich Wien. acad. Ber. XI (2. Abth.), 632 ff.

— (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 394; f. 1861, 577. — (4) N. Report. Pharm. XVI, 193; Zeitschr. anal. Chem. VI, 278.

geist W ist $= 100 - Z$; das spec. Gew. desselben folgt aus der Gleichung $\frac{1.606 \cdot A \times W}{160. - A \times Z}$. Aus diesem spec. Gew. ist die im Weingeist und folglich im Liqueur enthaltene Gewichtsmenge von Alkohol nach bekannten Tafeln abzuleiten. Für Liqueure, die mit Traubenzucker (spec. Gew. 1,39) bereitet sind, ergeben sich die Gleichungen für den procentischen Zuckergehalt $Z = \frac{356,41 (B-1)}{B}$, und für das spec. Gew. des Weingeistes $\frac{1,39 \cdot A \times W}{139 - A \times Z}$. Vogel erhielt nach dieser Berechnungsweise eine annähernde Uebereinstimmung mit den Resultaten der directen Bestimmung.

J. A. Wanklyn (1) empfiehlt zur Erkennung der Reinheit eines zusammengesetzten Aethers, eine gewogene Menge des letzteren mit einem Ueberschuss einer etwa 6 procentigen alkoholischen Kalilösung von bekanntem Gehalt in einer verschlossenen Flasche zu digeriren und nach vollendeter Zersetzung den Ueberschuss des Kali's mittelst Normalschwefelsäure (von etwa 4 pC. Gehalt) zu ermitteln. Das Verfahren unterscheidet sich von dem von Berthelot (2) angegebenen nur durch die Anwendung von Kali statt des Baryts.

Titration zusammengesetzter Aether.

Diese Berthelot'sche Methode zur Bestimmung der zusammengesetzten Aether in Weinen ist nach A. Dupré (3) in den meisten Fällen nicht anwendbar, da die Weine gewöhnlich Substanzen enthalten, welche wie der Zucker beim Erhitzen mit Alkali dieses ebenfalls sättigen. Dupré beschreibt nun ein anderes Verfahren, welches im Wesentlichen darin besteht, die flüchtigen Aether (der Essigsäure u. a.) und die nichtflüchtigen (der Weinsäure u. a.) gesondert durch Erhitzen mit

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 170; Zeitschr. Chem. 1867, 252; J. pr. Chem. CL, 441; Chem. Centr. 1867, 583; Zeitschr. anal. Chem. VI, 241; Ann. ch. phys. [4] XI, 500; Bull. soc. chim. [2] IX, 203. — (2) Jahresber. f. 1863, 464, 771. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 493.

Alkali zu zerlegen und die Menge der flüchtigen aus dem gesättigten Alkali, die der nichtflüchtigen aber aus dem abgeschiedenen Alkohol zu ermitteln. Zur Bestimmung der flüchtigen Aether destillirt man von 250 CC. Wein etwa 200 CC. ab und titirt in der einen Hälfte des Destillates die freie Säure mit normaler Natronlauge. Die zweite Hälfte erhitzt man mit einem gemessenen Volum Zehntelnormaler Natronlauge in einem langhalsigen, mit gutschließendem festgebundenem Caoutchoucpropf verschlossenen Kolben einige Stunden im Wasserbade und ermittelt dann den Ueberschuß der Natronlauge. Zur Bestimmung der nichtflüchtigen Aether werden 250 CC. Wein im Wasserbad auf 40 CC. verdampft, der Rückstand mit einem starken Ueberschuß von caustischem Kali oder Natron destillirt und das Destillat unter Zusatz von etwas Schwefelsäure rectificirt. Den Alkoholgehalt desselben bestimmt man nach einem alkoholometrischen Verfahren, oder besser durch Oxydation in der von Chapman und Thorp beschriebenen Weise (1). — Durch besondere Versuche hat Dupré festgestellt, daß der Gehalt des Weins an freier Säure und zusammengesetzten Aethern durch Destillation nicht merklich geändert wird. Er theilt eine Reihe von Bestimmungen nach diesem Verfahren mit.

Wein.

G. Romei und F. Sestini (2) behandeln zur Erkennung eines Alaungehalts im Wein den Glührückstand des letzteren mit Salzsäure. Die mit überschüssigem Kali erhitzte und filtrirte Lösung giebt bei Anwesenheit von Alaun auf Zusatz von Salmiak einen Niederschlag von Thonerde. — Um zu ermitteln, ob ein Wein mit Campeche- oder Brasilienholzaufguß gefärbt ist, unterwerfen dieselben $\frac{1}{2}$ Liter des Weins der Dialyse. Bei natürlichem Wein ist die äußere Flüssigkeit nach einigen Stunden rosenroth und färbt sich mit Bleiessig dunkelbläulichgrau, mit Schwe-

(1) Jahresber. f. 1866, 278. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 178.

felsäure violettroth; bei mit Campecheholz gefärbtem Wein ist die äussere Flüssigkeit gelb und färbt sich mit Bleiessig dunkelblau; bei mit Brasilienholz gefärbtem ist die äussere Flüssigkeit ebenfalls gelb und färbt sich mit Bleiessig weinroth; mit Schwefelsäure entsteht in beiden Fällen eine schwach rosenrothe Färbung.

C. O. Grass (1) ermittelt den von dem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen abhängigen Leuchtwerth eines Gases durch Verbrennen desselben mit Sauerstoff und Bestimmen der dabei entstandenen Menge von Kohlensäure und Wasser. Der dazu benutzte, von O. L. Erdmann angegebene Apparat erlaubt die Anwendung beliebiger Gas mengen. Leuchtgas.

Zur Bestimmung von in Weingeist gelösten ätherischen Oelen versetzt H. Hager (2) die betreffende Flüssigkeit mit 6 Vol. einer 16procentigen Glaubersalzlösung und fügt dann dem abgeschiedenen Oel eine gewogene, etwa das Vierfache vom Gewicht des Oels betragende Menge Paraffin zu. Das Mehrgewicht des in gelinder Wärme geschmolzenen und beim Erkalten wieder erstarrenden Paraffins ist das von letzterem aufgenommene ätherische Oel. Ätherische Oele.

A. Casselmann (3) hat das Verhalten einer grösseren Zahl fester Oele gegen verschiedene Agentien (Schwefelsäure und Salpetersäure von verschiedener Concentration, Phosphorsäure, Zinnchlorid, Zinkchlorid und salpeters. Quecksilberoxyd) beschrieben. Fette Oele.

Rob. Hoffmann (4) hat das von Ihm zur quantitativen Bestimmung der fetten Oele angewendete, in der Ex-

(1) J. pr. Chem. CII, 257; Zeitschr. anal. Chem. VII, 371, in beiden mit Zeichnung des Apparats; Zeitschr. Chem. 1868, 315; Chem. Centr. 1868, 541; Bull. soc. chim. [2] X, 243. — (2) Aus der pharm. Centralh. VII, 186 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 485; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 284. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 299; Arch. Pharm. CXXXI, 176; N. Rep. Pharm. XVI, 471; Zeitschr. anal. Chem. VI, 479; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 545; N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 69. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 368 (mit Zeichnung des Apparats).

traction der ölhaltigen Substanz mittelst Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol in erhöhter oder bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Verfahren beschrieben. Er giebt dem Benzol als Extractionsmittel den Vorzug, da dasselbe leichter fettfrei zu erhalten ist und durch Verdunsten eines Tropfens desselben auf einem Uhrglas noch ein Gehalt von 0,05 pC. Oel erkannt werden kann.

Nitro-
glycerin.

Nach Werber (1) giebt Nitroglycerin, wenn eine sehr kleine Menge desselben ($\frac{1}{6}$ Gran) mit einem Tropfen Anilin und eben so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, eine purpurrothe, auf Wasserzusatz grün werdende Färbung, in etwas größerer Menge schwarzrothe Färbung und schwache Verpuffung. Werber empfiehlt dieses Verhalten, mittelst dessen sich noch $\frac{1}{1000}$ Grm. Nitroglycerin nachweisen läßt, bei Vergiftungsfällen zu verwerthen und hierzu den mit Aether oder Chloroform bereiteten und vorsichtig verdunsteten Auszug der organischen Substanz anzuwenden. Da die Reaction aber auch mit salpeters. und salpetrigs. Salzen, so wie mit manchen (nicht allen) anderen Nitrokörpern eintritt, so ist die Isolirung des Nitroglycerins und die Identificirung seiner Eigenschaften gleichwohl nothwendig. Innerhalb einiger Tage zersetzt sich dasselbe in der Leiche nicht. In der Leber, dem Blut und dem Harn damit vergifteter Thiere konnte es Werber nicht nachweisen.

Proteinstoffe.

Als empfindliche (indessen schon bekannte) Reaction auf Proteinstoffe empfiehlt Ritthausen (2), die Lösung derselben in Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure nach dem Uebersättigen mit Kali oder Natron mit 1 bis 2 Tropfen einer gesättigten Kupfervitriollösung zu versetzen, wo schon bei gewöhnlicher Temperatur eine violette Färbung eintritt, wenn die Proteinstoffe rein sind; bei An-

(1) Aus Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin 1867 in Zeitschr. anal. Chem. VII, 158. — (2) J. pr. Chem. CII, 376; Zeitschr. anal. Chem. VII, 266; Chem. Centr. 1868, 640.

wesenheit von Zucker u. s. w. ist die Farbe der Lösung mehr oder weniger blau.

Alfr. Vogel (1) bestimmt den Eiweißgehalt von Flüssigkeiten, insbesondere von Harn, nach einer Methode, welche darauf beruht, daß sehr verdünnte, mit Essigsäure angesäuerte Eiweißlösungen sich beim Erhitzen nur trüben, ohne einen flockigen Niederschlag abzuscheiden, und daß die Intensität dieser dem Eiweißgehalt proportionalen Trübung durch optische Untersuchung, nach dem von Vogel für die Prüfung der Milch angewendeten Verfahren (2) ermittelt werden kann. Man säuert eiweißhaltigen Harn (ohne im Falle vorhandener Trübung zu filtriren) mit Essigsäure sehr schwach an, verdünnt mit Wasser (4 bis 6 CC. auf 100 CC.), erhitzt zum Sieden, kühlt dann rasch ab und prüft nun, ob durch eine $5\frac{1}{2}$ Centim. tiefe Schicht der Mischung der Lichtkegel einer Stearinkerze noch sichtbar ist. Man wiederholt den Versuch mit schwächeren oder stärkeren Verdünnungen, bis der Umriss der Flamme eben verschwindet. Da nach Bestimmungen von Dragendorff 2,3553 Centigramm. Eiweiß in 100 CC. zur normalen Trübung bei der angegebenen Tiefe der Schicht erforderlich sind, so erhält man den Procentgehalt des Harns an Eiweiß, indem man die Zahl der auf 100 CC. verdünnten CC. Harn in diese Mittelzahl dividirt. Gaben z. B. 4 CC. Harn und 96 CC. Wasser die Endreaction, so enthält der Harn

$$\frac{2,3552}{4} = 0,5888 \text{ pC. Eiweiß.}$$

Eiweiß.

C. Neubauer (3) gründet auf das Verhalten der Silberverbindungen des Sarkins (4) und Xanthins ein Ver-

Sarkin und Xanthin.

(1) Aus Archiv für klin. Medicin III, 148 in Zeitschr. anal. Chem. VII, 152; Chem. Centr. 1868, 90; vorläufige Anzeige, durch Aug. Vogel, in Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissensch., mathem.-physikal. Klasse, 1867, I; N. Repert. Pharm. XVI, 457; Zeitschr. anal. Chem. VI, 242. — (2) Jahresber. f. 1863, 714. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 38; Zeitschr. Chem. 1867, 490; Bull. soc. chim. [2] VIII, 421. — (4) Jahresber. f. 1857, 556.

fahren zur quantitativen Bestimmung beider Körper im Muskelfleisch. Das durch ammoniakalische Silberlösung gefällte, in Ammoniak unlösliche Sarkinsilberoxyd, $C_5H_4N_4O + Ag_2O$, löst sich ohne Zersetzung in siedender Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,1 und scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig in weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln von der Formel $C_5H_4N_4O + NAgO_2$ wieder ab. Das ebenfalls in Ammoniak unlösliche Xanthinsilberoxyd, $C_5H_4N_4O_2 + Ag_2O$, scheidet sich dagegen aus der Lösung in Salpetersäure nur sehr langsam als krystallinisches Doppelsalz ab und dieses letztere wird durch Wasser zersetzt. Zur quantitativen Bestimmung fällt man den wässerigen (durch Erhitzen vom Albumin befreiten) Auszug von 250 bis 500 Grm. fein zerhacktem Fleisch unter möglicher Vermeidung eines Ueberschusses mit Bleiessig, verdampft das (mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat) auf 5 bis 10 CC., bestimmt darin das Kreatin nach dem früher angegebenen Verfahren (1), und vermischt dann die nach dem Verjagen des Alkohols auf 100 bis 150 CC. verdünnte und mit Ammoniak stark alkalisch gemachte Mutterlauge mit einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Silber. Der entstandene Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, in heisser Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,1 gelöst und das beim Erkalten sich abscheidende Sarkindoppelsalz nach sechsständigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen und nach dem Trocknen bei 100^0 gewogen. Aus dem sauren Filtrat läßt sich durch Uebersättigen mit Ammoniak das Xanthin als Silberverbindung ausfällen. Neubauer fand so an Sarkin im Rindfleisch 0,016 bis 0,027 pC., in stark mit Trichinen durchsetztem Kaninchenfleisch 0,026 pC., in Ochsenmilz 0,015 pC. und im Fleischextract 0,59 pC.

Gallenskuren. Huppert (2) macht darauf aufmerksam, daß die

(1) Jahresber. f. 1863, 645. — (2) Arch. d. Heilk. VIII, 354; Chem. Centr. 1867, 752; Zeitschr. anal. Chem. VI, 294.

Pettenkofer-Neukomm'sche Reaction auf Gallensäure (1) durch die Anwesenheit oxydirender Substanzen (salpeters. und chlors. Salze) verhindert werde.

Da sich aus zersetztem Blut nicht immer Hämkry-
stalle darstellen lassen, so empfiehlt Nawrocki (2) zur
Nachweisung von Blut das folgende Verfahren. Man
überzeugt sich zuerst, ob die Flüssigkeit oder die durch
Behandlung trockener Massen mit ammoniakalischem Wasser
erhaltene Lösung das Spectrum des Oxyhämoglobins zeigt
(was gewöhnlich nicht der Fall ist), schüttelt dieselbe dann
mit Eisessig und mindestens dem gleichen Volum Aether,
befördert wenn nöthig die Abscheidung des Aethers durch
weiteren Zusatz von Eisessig und prüft die ätherische Lö-
sung, deren Spectrum bei Gegenwart von Hämatin drei
Absorptionsstreifen zeigt (vgl. S. 804). Man neutralisirt sie
nun mit Ammoniak, trennt den entfärbten Aether und
nimmt das gefällte Hämatin in Ammoniak wieder auf, welche
Lösung nun bei nicht zu geringem Gehalt den Streifen des
alkalischen Hämatins, nach Zusatz von Schwefelammonium
aber auch bei sehr kleinen Mengen von Hämatin die Strei-
fen des Schwefelammonium-Hämatins (S. 802) giebt. Zur
Erkennung von kohlenoxydhaltigem Blut (3) findet Naw-
rocki die Prüfung mit einer Lösung von weins. Zinn-
oxydul (einer mit Weinsäure versetzten und mit Ammoniak
neutralisirten Lösung von Zinnchlorür), welche das Spectrum
dieses Blutes nicht ändert, zweckmäßiger als die mit
Schwefelammonium, sofern das letztere durch seine
Einwirkung auf normales Blut Irrthümer veranlassen
kann (4).

Blut.

(1) Jahresber. f. 1860, 584. — (2) Aus Centralbl. f. medic. Wissen-
schaften 1857, 195 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 287. — (3) Jahresber.
f. 1865, 745. — (4) Vgl. auch Bemerkungen von Hoppe-Seyler,
mediz.-chem. Untersuchungen I, 299.

Milch.

R. Pribram (1) hat die von Wittstein (2) beobachtete Thatsache, daß Milch durch überschüssiges Chlornatrium coagulirt wird und ein klar filtrirendes Serum liefert, zu folgendem Verfahren für die Bestimmung einiger Milchbestandtheile verwerthet (3). Man versetzt 1000 Grm. Milch mit 360 Grm. gepulvertem Chlornatrium, erhitzt die Mischung zum gelinden Kochen, das man einige Zeit unterhält und bringt das Gewicht nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 1400 Grm. Von der gut gemischten Flüssigkeit verwendet man einen filtrirten, dem Gewicht nach genau zu bestimmenden kleinen Theil zur volumetrischen Bestimmung des Milchzuckers, trocknet dann den ganzen Rest im Wasserbade ein und extrahirt den Rückstand mit Aether. Das Unlösliche wird mit Wasser ausgekocht, mit heißem Wasser ausgewaschen und der Käsestoff (nebst Albumin) bei 120° getrocknet.

J. Feser (4) hat, wie früher Hoppe-Seyler (5) das Vogel'sche Verfahren (6) der Milchprüfung modificirt und die Bedingungen erörtert, welche bei demselben von Einfluß sind. — A. Vogel (7) überzeugte sich davon, daß aufgekochte Milch bei der Prüfung nach Seiner Methode dieselben Resultate liefert, wie ungekochte, wenn das verdampfte Wasser wieder ersetzt wurde. — F. Goppelsröder (8) gab eine Zusammenstellung der zur Prüfung der Milch angewandten Methoden und theilte eigene Analysen von Milch mit. Er hält für polizeiliche Zwecke die

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 183; Zeitschr. anal. Chem. VI, 250; Zeitschr. Chem. 1867, 415; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 528. —

(2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 31, 177. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 737. — (4) Aus Seiner Schrift: der Werth der bestehenden Milchproben für die Milchpolizei München 1866 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 246. — (5) Jahresber. f. 1864, 715. — (6) Ebendaselbst. — (7) Aus Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissenschaften, mathem.-physik. Klasse, 1867, I in N. Repert. Pharm. XVI, 449; Zeitschr. anal. Chem. VII, 512. — (8) Aus Verhandlungen der Baslerischen naturforschenden Gesellschaft in Zeitschr. anal. Chem. VI, 244.

Bestimmung der Dichte und des Rahmgehaltes der Milch für genügend, Feser aber die Bestimmung aller Bestandtheile für nothwendig. — J. Erdmann (1) fand bei einer größeren Zahl von Bestimmungen, daß normale Kuhmilch nicht unter 11,1 pC. fester Bestandtheile enthält (48 Proben von 52 ergaben 11,25 bis 13,80, im Mittel 12 pC.). Er empfiehlt, die Vogel'sche Probe nur zur Vorprüfung anzuwenden und jede Milch als der Verdünnung verdächtig zu betrachten, von welcher 5,5 CC. mit 100 CC. Wasser eine Mischung geben, die in 5 MM. dicker Schicht im Galactoscop die 12 Zoll entfernte Flamme noch erkennen läßt. Die Bestimmung des Gehalts an festen Bestandtheilen hat dann zu entscheiden.

C. Sorré (2) hat eine analytische Tabelle zur Erkennung von Harnsedimenten ohne Anwendung des Mikroscoops entworfen.

Harn.

J. Löwenthal (3) hat einige Versuche angestellt zur volumetrischen Bestimmung des Harnstoffs und der Harnsäure im Harn mittelst Chlorkalk oder Chamäleon und Indigcarmin oder Eisenvitriol als Indicatoren. Die Resultate zeigen nur, daß unter gleichen Bedingungen eine annähernd gleiche Menge des Oxydationsmittels für dasselbe Volum Harn oder Harnstofflösung verbraucht wird.

Zur Erkennung des Bilirubins in icterischem Harn ist es nach Schwanda (4) zweckmäßig, den im Wasserbade verdampften und wieder in Wasser gelösten Harn zu filtriren, mit kaltem Wasser zu waschen und das getrocknete Filter mit Chloroform auszuziehen, wo sich das mittelst Salpetersäure leicht erkennbare Bilirubin löst, während das etwa vorhandene Bilifuscin dem Rückstand mit heißem

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 220; Zeitschr. anal. Chem. VII, 384. — (2) J. pharm. [4] VI, 326. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 172. — (4) Aus den Jahrb. der ges. Med. 1866, 103 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 501.

Alkohol entzogen werden kann. — H. Huppert (1) empfiehlt, den Harn mit Kalkmilch auszufällen und den das Gallenpigment enthaltenden noch feuchten Niederschlag mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure zu erwärmen, wo sich der Farbstoff mit schön grüner Farbe löst.

Apparate. Crookes (2) giebt das Verfahren an, welches Er zur Adjustirung chemischer Gewichte befolgt.

M. Mac-Donald (3) beschreibt eine Vorrichtung zum Sammeln und Auswaschen von Niederschlägen in Probirröhren;

G. Rumpf (4) einen vereinfachten Apparat zur gasvolumetrischen Analyse;

J. P. Cooke (5) eine neue Form des Eudiometers, die sich insbesondere für Gasanalysen so wie für Dampfdichtebestimmungen eigne;

N. H. Schilling (6) einen Apparat zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgas;

G. C. Wittstein (7) eine abgeänderte Form der Bürette;

Brugnatelli (8) zweckmäßige Apparate zur Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor und schwefeliger Säure; H. Sängner (9) einen solchen zur Entwicklung von Chlor.

(1) Arch. der Heilk. VIII, 351, 476; Chem. Centr. 1867, 686; Zeitschr. anal. Chem. VI, 291, 498. — (2) Chem. News XV, 191; Zeitschr. anal. Chem. VI, 431. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 188 (mit Zeichnung). — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 398; Zeitschr. Chem. 1868, 445. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIV, 189; Zeitschr. anal. Chem. VII, 86 (mit Abbildung). — (6) Aus dem Journ. f. Gasbeleuchtung in Chem. News XV, 112 (mit Abbildung). — (7) Vierteljahrsschr. pr. Chem. XVI, 567; Arch. Pharm. [2] CXXXIV, 45; Zeitschr. anal. Chem. VII, 84. — (8) Zeitschr. anal. Chem. VI, 389 (mit Abbildung). — (9) Arch. Pharm. [2] CXXIX, 45 (mit Abbildung).

B. W. Gibsons (1) hat eine Vorrichtung construiert, welche, an die Leitungsröhre eines gröfseren Schwefelwasserstoffapparats angebracht, die Möglichkeit vermitteln soll, das Gas vorübergehend ohne Belästigung zu benutzen. Apparate.

H. Mac-Leod (2) beschreibt eine neue Form des Aspirators;

H. Schulz (3) einen Trockenapparat für Pflanzentheile bei agriculturchemischen Analysen.

C. Scheibler (4) construirte einen electrischen Wärmeregulator zur Erzielung constanter Temperaturen bei chemischen und technischen Versuchen.

A. Coffey (5) beschreibt einen Apparat zur fractionirten Destillation von Mineralölen;

Rieckher (6) einen Dampferzeuger für pharmaceutische Laboratorien;

H. Deane (7) einen neuen Gasofen.

A. Perrot (8) hat von dem schon im Jahresber. f. 1866, 831 erwähnten Gasofen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen eine genaue Beschreibung mitgetheilt.

D. Forbes (9) beschreibt die Anfertigung von Kalkiegeln für hohe Temperaturen.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 415; Chem. News XV, 240; Zeitschr. anal. Chem. VII, 92; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 127. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 164 (mit Abbildung). — (3) Landwirthschaftl. Versuchsstationen IX, 213; Zeitschr. anal. Chem. VI, 472 (mit Abbildung). — (4) Zeitschr. Chem. 1867, 701; Zeitschr. anal. Chem. VI, 88 (mit Abbildung). — (5) Aus dem Engineer, 1866, 394 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 276 (mit Abbildung). — (6) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 257 (mit Abbildung). — (7) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 726 (mit Abbildung). — (8) Bull. soc. chim. [2] VII, 332; Zeitschr. anal. Chem. VI, 434 (mit Abbildung). — (9) Chem. News XV, 2; Zeitschr. Chem. 1867, 91; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 883.

Technische Chemie.

Allgemeines.

C. Schinz (1) hat Seine pyrotechnischen Mittheilungen (2) fortgesetzt.

Metalle und Metalllegirungen.

T. Sterry Hunt (3) berichtet über ein von J. Whelpley und J. Storer angewandtes Verfahren zum Rösten schwefelhaltiger Erze, welches eine Erweiterung des von Whelpley (4) früher beschriebenen zu sein scheint. Die Röstung erfolgt in einem hohen oben geschlossenen Ofenschacht, in welchen am oberen Ende mehrere Feuerungen münden und durch einen Ventilator das Erz in Pulverform mit Kohle in einem heißen Luftstrom eingeblasen wird. Das Röstproduct fällt in einen mit Wasser oder für Kupfererze mit Chlornatrium- und Chlorkalciumpulver gefüllten Behälter, während der Luftstrom durch eine Reihe von Kammern zieht, welche über dem Wasserbehälter erbaut sind.

Zur Darstellung pulveriger Metalle oder Metalllegirungen erhitzt J. Fuchs (5) die Amalgame oder Mischungen

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 54, 289; CLXXXVI, 388. — (2) Jahresber. f. 1858, 658; f. 1862, 688; f. 1866, 865. — (3) Chem. News XV, 329; J. pr. Chem. CII, 862; Dingl. pol. J. CLXXV, 285; Chem. Centr. 1868, 1018; Bull. soc. chim. [2] IX, 414. — (4) Jahresber. f. 1864, 745. — (5) Chem. Centr. 1867, 76; Bull. soc. chim. [2] VIII, 135.

derselben in einer in ein Luftbad eingelegten Porcellanröhre unter Ueberleiten von Wasserstoff, mit der Vorsicht, die Temperatur dem Schmelzpunkt des Metalls oder der Legirung nicht zu nähern. Die nach dem Abdestilliren des Quecksilbers zurückbleibende, im Wasserstoffstrom erkaltete schwammige Masse ist leicht zerreiblich.

C. Soulié (1) beschreibt ein von Fuller herrührendes, ^{Gold, Silber.} gegenwärtig in den Vereinigten Staaten angewandtes Verfahren zur Extraction gold- und silberhaltiger Erze, welches darin besteht, den fein gepulverten (kiesigen und quarzigen) Schliech mittelst Luftdruck durch geschmolzenes Blei zu pressen, in welchem sich sowohl das Gold und Silber als auch die Metalloxyde und Kiese auflösen sollen, während das erschöpfte Erz an die Oberfläche tritt und durch eine besondere Vorrichtung entfernt wird. Das genügend angereicherte Blei wird cupellirt.

W. G. Blagden (2) wendet zur Entsilberung des Blei's einen Zusatz von Zink (3) und den electrischen Strom an. Das vorher raffinirte Metall wird in einem Kessel von der bei dem Pattinson'schen Verfahren (4) üblichen Einrichtung gegen 540° erhitzt, die Schlacke abgezogen, etwa $\frac{1}{2}$ pC. Zink zugesetzt und nach der vollständigen Auflösung desselben ein galvanischer Strom mittelst Kupferdrähten in das flüssige Bad während 10 bis 30 Minuten, oder überhaupt so lange eingeleitet, bis alles Zink an die Oberfläche gestiegen ist. Sobald sich das Bad auf etwa 450° abgekühlt hat, wird die gebildete Kruste von Zink und Zinksilberlegirung entfernt. Zu genügender Entsilberung (bis auf $\frac{1}{500}$ pC.) ist mehrmalige Wiederholung derselben Operation erforderlich.

(1) Aus *Annales du génie civil*, Juli 1867, 446 in *Bull. soc. chim.* [2] VIII, 186; *Dingl. pol. J.* CLXXXVI, 32. — (2) Aus *Mechanic's Magazine* 1867, September, 220 in *Dingl. pol. J.* CLXXXVI, 474. — (3) Vgl. Parkes' Verfahren *Jahresber. f.* 1852, 764; *f.* 1853, 726. — (4) *Handwörterbuch der Chemie*, 2. Auflage, II, 2. Abth., 86.

Kupfer.

P. Spence (1) röstet kiesige Kupfererze und den Kupferstein in langen Oefen, deren Sohle von Unten erhitzt wird, und leitet die entwickelte schweflige Säure direct in Schwefelsäurekammern. Nach Seinen Bestimmungen lassen sich so 85 pC. des Schwefelgehaltes der Erze nutzbar machen (2).

H. Wagner (3) empfiehlt, geringhaltige kalkige oder dolomitische Kupfererze im Kalkschachtofen zu brennen, noch warm in vieles Wasser einzutragen und den Kalk und die Magnesia nach dem Zerfallen abzuschlämmen. Zur Abscheidung des Kupfers aus salzs. Lösung findet Derselbe die Fällung durch Schwefelwasserstoff vortheilhaft. — C. Aubel (4) beschrieb die Gewinnung des Kupfers aus (Schwefel-) kupferhaltigen, wesentlich aus Eisenoxydul und Kieselsäure bestehenden Schlacken durch Rösten und Extrahiren mit verdünnter Schwefelsäure.

A. Patera (5) bewerkstelligt die galvanische Fällung des Kupfers aus geringhaltigen Cementwässern, indem Er dieselben langsam durch einen Apparat fließen läßt, welcher als Anode Eisenplatten in einer mit Salzsäure oder Salzwasser gefüllten Thonzelle und als Kathode granulirtes Kupfer oder Coaks, mit dem Eisen durch einen Kupferdraht verbunden enthält.

Kohleisen,
Stabeisen,
Stahl.

D. Forbes (6) untersuchte einige norwegische Magnet-eisenerze; Ch. Mène (7) die Eisenerze der Kohlenbecken

(1) Chem. News XVI, 159; Chem. Centr. 1868, 1017. — (2) Darüber, daß bei der Oxydation kiesiger, mit manganhaltigem Eisenspath gemischter Kupfererze an feuchter Luft neben schwefels. Kupferoxyd und -Eisenoxydul auch schwefels. Manganoxydul gebildet wird, hat J. Spiller Mittheilung gemacht, Chem. Soc. J. [2] V, 306. — (3) Aus Gewerbeblatt für das Großherzogthum Hessen 1867, Nr. 4 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 388. — (4) Aus Berggeist Nr. 27 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 137. — (5) Aus Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1867, Nr. 5 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 184. — (6) Chem. News XVI, 259. — (7) Compt. rend. LXIV, 281.

von Central-Frankreich. Mouline (1) hat einige Versuche über den günstigen Einfluß eines starken Kalkzuschlags beim Hochofenproceß (bis die Schlacke die Zusammensetzung SiO_2 39,6 pC.; Al_2O_3 14,9 pC.; CaO 45,5 pC. hatte) mitgetheilt; G. H. Tosh (2) machte dagegen darauf aufmerksam, daß durch sehr basische Schlacke die Wandungen des Hochofens schon in wenigen Monaten zerstört werden können. Allgemeinere Betrachtungen über den Hochofenproceß hat W. Crossley (3) dargelegt.

Roheisen,
Stabeisen,
Stahl.

C. Aubel (4) besprach die Vortheile der Anwendung des gebrannten Kalks statt des Kalksteins beim Hochofenbetrieb.

Tosh (5) hat die folgenden, aus Rotheisensteinen von Cumberland erblasenen Roheisen analysirt.

I Graues Roheisen von Cleator; II desgl. von Harrington; III desgl. von Workington. Diese geben nach dem Bessemer'schen Verfahren vorzüglichen Stahl (unter II b ist der Gehalt des aus II dargestellten Stahls an Schwefel, Silicium und Phosphor beigesetzt). IV und V sind Roheisen, die sich zur Raffinirung mittelst des Bessemer'schen Verfahrens unbrauchbar erwiesen.

	I	II	II b	III	IV.	V
Fe	93,552	93,100		92,850	92,798	92,802
Graphit	3,082	2,952		2,997	1,902	1,879
Gebundener Kohlenstoff	1,265	1,235		1,134	2,186	1,892
Si	1,389	2,286	0,172	2,706	2,714	2,753
S	0,068	0,075	0,034	0,068	0,065	0,164
P	0,027	0,055	0,046	0,028	0,030	0,055
Mn	0,216	0,288		0,140	0,140	0,288
Ti	0,006	0,006		0,007	0,007	0,055
N	0,056	0,041		0,051	0,051	0,049
As	Spur	Spur		Spur	Spur	Spur
Summe	99,661	100,038		99,981	99,893	99,887

Tosh bespricht noch den Einfluß der einzelnen Be-

(1) Ann. min. [6] XI, 833. — (2) Chem. News XVI, 214. — (3) Chem. News XV, 97, 113, 123, 139. — (4) Aus Berggeist 1867, Nr. 37 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 427. — (5) Chem. News XVI, 201, 213.

Roheisen,
Stabeisen,
Stahl.

standtheile auf die Eigenschaften des Eisens. Weißes Roheisen läßt sich nach Bessemer's Verfahren nicht raffiniren, da keine Verbrennung eintritt.

Wedding (1) fand, daß einem aus Brauneisenstein unter Zuschlag von Muschelkalk erblasenen, 0,497 pC. Phosphor enthaltenden Roheisen der Phosphorgehalt durch Behandlung im Gasfeinofen nicht entzogen werden konnte; nach 4 stündigem Einschmelzen und 3 stündigem Feinen war der Betrag desselben (in Folge des Abgangs von Eisen) auf 0,570 pC. gestiegen. Durch den Puddelproceß wurde dagegen ein Eisen mit nur 0,1 pC. Phosphor erhalten (2).

Um den Eisengehalt der Frischschlacken zu gewinnen schmilzt Crawshay (3) dieselben in einem Schmelzofen mit dem gleichen Gewicht Roheisen, 0,2 Th. Thon, 0,25 Th. Kalk und 0,5 Th. Coaks ein.

Nach W. Baker (4) läßt sich der Schwefel- und Phosphorgehalt des Roheisens durch Zusatz von Zink bei dem Bessemer'schen Verfahren nicht abscheiden. Roheisen mit 0,036 pC. Schwefel und 0,17 pC. Phosphor enthielt nach der Behandlung im Bessemer'schen Apparat unter Zusatz von 0,8 pC. Zink noch 0,026 pC. Schwefel und 0,15 pC. Phosphor. Aehnliche Resultate wurden auch bei dem Einschmelzen im Flammenofen erhalten. Uebrigens übte das Zink keine nachtheilige Wirkung auf das Bessemermetall, wenn das angewandte Eisen die erforderliche Beschaffenheit hatte.

Ueber die chemischen Vorgänge bei dem Raffiniren des Eisens nach dem Bessemer'schen Verfahren geben

(1) Chem. Centr. 1867, 344. — (2) Es ergab sich aus diesen Versuchen, daß für Roheisen, welches seines hohen Phosphorgehalts wegen nach dem Bessemer'schen Verfahren behandelt keinen brauchbaren Stahl liefert, die vorläufige Umwandlung in Stabeisen und nochmalige Kohlung aus ökonomischen Rücksichten nicht ausführbar ist. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 249. — (4) Aus Engineer, Februar 1867, 128 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 130.

die folgenden, im österreichischen General-Münzprobramt ausgeführten und von Kupelwieser (1) veröffentlichten Analysen der Producte der verschiedenen Phasen einer Operation auf dem Eisenwerk zu Neuberg Aufschluß. Das mit Holzkohlen erblasene graue Roheisen wurde direct dem Hochofen entnommen und im Gewicht von 65 Centn. 80 Pfd. in die mit 49 Windöffnungen von 4 Linien Durchmesser versehene Retorte gebracht, entkohlt, nach dem Umkippen der Retorte mit 3 Centn. Roheisen versetzt und das Metall nach Beendigung der Gasentwicklung ausgegossen. Das Gewicht desselben betrug 54 Centn. 60 Pfd. (die Schlacken wurden nicht gewogen). Untersucht wurden a) das Roheisen und die Hochofenschlacke; b) das Product der ersten Periode (von 28 Min. Dauer, bei einer Windpressung von 20 Pfd. auf den Quadratzoll); c) das Product der zweiten Periode (von 7 Min. Dauer bei 18 bis 19 Pfd. Windstärke); d) das Product der dritten Periode (von 3 Min. Dauer bei 19 Pfd. Windstärke); e) das Endproduct. Die zugehörigen Schlacken sind im Folgenden mit denselben Buchstaben bezeichnet.

Roheisen,
Stabeisen,
Stahl.

	<i>Eisen.</i>				
	a	b	c	d	e
Graphit	3,180	—	—	—	—
Chemisch geb. Kohlenstoff	0,750	2,465	0,909	0,087	0,234
Si	1,960	0,448	0,112	0,028	0,033
P	0,040	0,040	0,045	0,045	0,044
S	0,018	Spur	Spur	Spur	Spur
Mn	3,460	1,645	0,429	0,113	0,139
Cu	0,085	0,091	0,095	0,120	0,105
Fe *)	90,507	95,316	98,370	99,607	99,445
Summe	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

*) Aus der Differenz berechnet.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 30.

Roheisen,
Stabeisen,
Stahl.

Schlacken.

	a	b	c	d	e
SiO ₂	40,95	46,78	51,75	46,75	47,25
Al ₂ O ₃	8,70	4,65	2,98	2,80	3,45
FeO	0,60	6,78	5,50	16,86	15,43
MnO	2,18	37,00	37,90	32,23	31,89
CaO	30,36	2,98	1,76	1,19	1,23
MgO	16,32	1,53	0,45	0,52	0,61
KO	0,18	—	Spur	Spur	Spur
NaO	0,14	—	—	—	—
S	0,34	0,04	—	—	—
P	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01
Summe	99,77	99,79	100,36	100,36	99,87

Hieraus ergeben sich f) für die Zusammensetzung des Roheisens im Ganzen; g) für die des erhaltenen Bessemermetalls; h) für die ausgeschiedenen Stoffe; i) für den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff; k) für die gebildeten Oxydationsproducte die folgenden Werthe in Pfunden:

	f	g	h	i	k	
C	258,59	12,79	245,80	327,73	CO	573,53
Si	128,97	1,80	127,17	139,07	SiO ₂	266,24
P	2,63	2,40	0,28	0,29	PO ₅	0,52
S	1,13	—	1,13	1,69	SO ₂	2,82
Mn	227,67	7,69	220,08	63,56	MnO	283,64
Cu ⁹	5,59	5,59	—	—	—	—
Fe	5955,42	5429,83	525,59	200,22	Fe ₂ O ₃	725,81
Summe	6580,00	5460,00	1120,00	732,56		

P. Tunner (1) berichtete nach dem Ergebniss der allgemeinen Industrieausstellung von 1867 über die Fortschritte der Stahlproduction in verschiedenen Ländern; L. Gruner (2) gab eine Darlegung des gegenwärtigen Standpunktes der Stahlfabrikation.

D. Forbes (3) fand für einen aus schwedischem Stabeisen dargestellten ganz phosphorfreien Cementstahl die folgende Zusammensetzung:

(1) Aus österreich. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1867, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 125. — (2) Ann. min. [6] XII, 207. — (3) Chem. News XVI, 105; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 461.

Graphit	Gebundener Kohlenstoff	Si	S	Mn	Fe	Summe	Roheisen, Stabeisen, Stahl.
0,102	0,627	0,030	0,005	0,120	99,116	100,00	

L. Rinmann (1) hat den Gehalt einiger Stahl- und Eisensorten an Kohlenstoff [nach dem Verfahren von Eggertz (2)] und an Stickstoff [nach der Methode von Boussingault (3)] mit folgendem Resultate (in Proc.) bestimmt :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
C. { gebunden	4,48	2,05	3,96	0,96	1,30	1,24	1,48	2,02	1,17	1,28	0,61	—	—
als Graphit	0,11	2,50	0,71	3,48	0,30	0,30	0,02	0,30	0,10	—	0,25	—	—
im Ganzen	4,54	4,55	4,67	4,45	1,50	1,54	1,50	2,32	1,27	1,28	0,86	0,40	0,45
N.	0,008	0,005	—	—	0,016	—	0,016	0,005	0,005	0,011	0,005	0,006	0,006

I weißes, und II graues Roheisen von Langbanahytta; III weißes, und IV graues Roheisen von Bestansjö; V, VI ungehärteter Cementstahl; VII gehärteter Cementstahl; die folgenden Nummern beziehen sich auf Bessemerstahl; VIII ungehärtet Nr. 2; IX ungehärtet Nr. 3,5; X gehärtet Nr. 3,5; XI ungehärtet Nr. 4,5; XII ohne Spiegeleisen, rothbrüchig; XIII mit Spiegeleisen, nicht rothbrüchig.

Vollkommen gehärteter Stahl löst sich in Salz- oder Schwefelsäure ohne Rückstand auf; nicht gehärteter bei raschem und starkem Erhitzen der Säure ebenfalls; bei langsamem Erhitzen scheidet sich dagegen kohlige Substanz ab. Rinmann unterscheidet den in derselben enthaltenen Kohlenstoff als *Cementkohle*, den in Wasserstoffverbindungen entweichenden als *Härtungskohle*. In ungehärtetem Roheisen ist der Kohlenstoff in den drei verschiedenen Formen, unter welchen er sich bei der Lösung in Säuren abscheiden kann: als Graphit, Cementkohle und Härtungskohle enthalten, im nicht gehärteten Stahl nur in den beiden letzteren, und in dem gehärteten nur als Härtungskohle. Die Gesamtmenge des Kohlenstoffs kann nach dem Verfahren von Eggertz bestimmt werden; der Graphit durch rasche Lösung unter starkem Erhitzen der Säure, und Graphit und Cementkohle gemeinschaftlich durch lang-

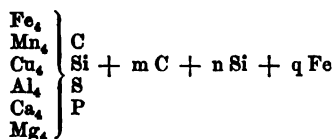
(1) Aus Ofvers. af Akad. Förh. XXII, 443 in J. pr. Chem. C, 38; Dingl. pol. J. CLXXXV, 184; Zeitschr. anal. Chem. VII, 498; Bull. soc. chim. [2] VIII, 44. — (2) Jahresber. f. 1863, 690. — (3) Jahresber. f. 1861, 301, 302.

Roheisen,
Stabeisen,
Stahl.

same Lösung; die Härtungskohle ergibt sich aus der Differenz (1). Eine genaue Bestimmung erscheint aber, da die Menge der Cementkohle mit der Dauer der Lösung variiert, schwierig. Wir verweisen deshalb auch bezüglich Rinmann's weiterer Bemerkungen über diese Bestimmungen und die anzubringenden Correctionen auf Seine Mittheilung.

K. Styffe (2) hat Untersuchungen über die Elasticität, Dehnbarkeit und absolute Festigkeit von Stabeisen und Stahl verschiedenen Ursprungs bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht, welche von einem von der schwedischen Regierung ernannten Comité ausgeführt wurden.

P. Tunner (3) betrachtet das Roheisen als eine Verbindung von reinem Eisen mit Spiegeleisen (Fe_4C), in welchem letzteren ein Theil des Eisens durch andere Metalle und ein Theil des Kohlenstoffs durch Schwefel, Phosphor und Silicium ersetzt ist, entsprechend der allgemeinen Formel :



worin $m\text{C}$ und $n\text{Si}$ veränderliche Mengen von abgeschiedenem Kohlenstoff und Silicium, $q\text{Fe}$ eine variable Quantität von reinem Eisen bezeichnet. Bei schnellerer oder langsamerer Abkühlung können sich noch andere Verbindungen der angeführten Elemente (Mn mit S, P und Si; Cu mit S) bilden und ausscheiden. Auch den gehärteten Stahl betrachtet Tunner als ein inniges Gemenge von

(1) Aus dem Stahl Nr. VI erhielt Rinmann 0,52 pC. Härtungskohle und 0,9 pC. Cementkohle, mit dem Graphit demnach 1,72 pC. —

(2) Aus *Jern contorets Annaler* f. 1866 durch Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1867, Nr. 10 in *Dingl. pol. J.* CLXXXV, 205, 282. — (3) Aus Oesterreich. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1867, Nr. 7 in *Dingl. pol. J.* CLXXXIII, 471.

Spiegeleisen mit reinem Eisen. Im langsam erkalteten Stahl ist das Spiegeleisen durch Ausscheidung von Kohlenstoff in graues übergegangen; dasselbe enthält daher nur noch Reste des Carburetes Fe_3C , gemengt mit Kohle und Eisen.

Zur Darstellung von reinem Eisen schmilzt Troost (1) Reines Eisen. Roheisen in einem Tiegel von Aetzkalk mittelst einer Knallgasflamme und verstärkt zuletzt den Sauerstoffstrom zur Oxydation der fremden Bestandtheile. Die gebildete Schlacke wird von dem Tiegel aufgesogen und läßt das Eisen geschmolzen und rein zurück.

Le Guen (2) hat gezeigt, daß Wolframstahl nach Wolframstahl. dem Bessemer'schen Verfahren in großem Maßstabe erzeugt werden kann, indem man dem in der Birne entkohlten Metall statt des Spiegeleisens Wolframeisen (3) zusetzt. Bei Anwendung von 3200 Kilogr. grauen Roheisens und 400 Kilogr. Wolframeisen (mit schottischem grauem Roheisen dargestellt und 6,42 pC. Wolfram enthaltend) betrug der Wolframgehalt des Productes, das die Eigenschaften eines guten Stahls besaß, 0,35 pC.; etwa die Hälfte des Wolframs war in die Schlacke gegangen. Ein mit der gleichen Menge von Roheisen und 250 Kil. Wolframeisen (entsprechend der Menge von Spiegeleisen, die dem entkohlten Metall zur Erzeugung von weichem Stahl zugesetzt wird) ausgeführter Versuch ergab ein fadiges, unbrauchbares Metall, das erst durch Umschmelzen mit Roheisen in guten Stahl überging (dieser Stahl wurde nicht untersucht).

R. Wagner (4) empfiehlt, Natrium zur Aufbewahrung Natrium. durch Eintauchen in reines vollkommen entwässertes und nicht über 55° erwärmtes Paraffin mit einer festen Hülle

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 250. — (2) Compt. rend. LXIV, 619; J. pr. Chem. CI, 314; Chem. Centr. 1868, 752; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 480. — (3) Jahresber. f. 1866, 886. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 418; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 580; Bull. soc. chim. [2] VII, 594.

zu umgeben. — Auch in Paraffinöl soll nach einer vorliegenden Angabe (1) Natrium seinen Glanz besser als in Steinöl bewahren.

Thallium-
und Mag-
nesiumlegirungen.

Legirungen von Thallium und Magnesium können nach S. Mellor (2) durch Zusammenschmelzen in beliebigen Verhältnissen dargestellt werden und lassen sich wie Magnesium zu Draht und Bändern verarbeiten. Die Legirung mit 5 pC. Thallium ist geschmeidiger als Magnesium und haltbar, die thalliumreicheren oxydiren sich dagegen leichter. Alle diese Legirungen verbrennen langsamer und weniger lebhaft als reines Magnesium; die Flamme ist kleiner und wider Erwarten selbst bei der Legirung mit 50 pC. Thallium fast rein weifs.

Aluminium-
bronze.

Zur Darstellung von Aluminiumbronze empfiehlt Evrard (3), aluminiumhaltiges Gufseisen (über dessen Darstellung für diesen Zweck Nichts angegeben ist) mit Kupfer einzuschmelzen und nach kräftiger mechanischer Bearbeitung dem langsamen Erkalten zu überlassen; die dichtere Aluminiumbronze sammelt sich am Boden des Tiegels an. Siliciumbronze soll sich in derselben Weise erhalten lassen. — Hulot (4) machte Mittheilung über einige Anwendungen, zu welchen sich die Aluminiumbronze (mit 10 pC. Aluminium) wegen ihrer Härte eignet.

Antike
Bronze.

F. Stolba (5) hat die folgenden alterthümlichen Bronzegegenstände des böhmischen Museums analysirt.

I Paalstab mit 2 Oehren von Sobenic; II Paalstab mit Handhabe von Sobenic; III Ring von Jinec; IV Schwert von Rostok; V Ring von Svobodné dvory; VI Schwert von Zvolenov; VII Ring von Tesenov;

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 252. Ueber die fabrikmässige Darstellung von Natrium und Magnesium findet sich eine (nur Bekanntes enthaltende) Mittheilung aus Scientific American, August 1860, 100 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 307. — (2) Chem. News XV, 245; J. pr. Chem. CIII, 508; Zeitschr. Chem. 1867, 475; Bull. soc. chim. [2] VIII, 259. — (3) Aus Annales du génie civil, Mars 1867, 189 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 136. — (4) Compt. rend. LXIV, 1097; Instit. 1867, 179; Bull. soc. chim. [2] VIII, 300. — (5) J. pr. Chem. CI, 189.

VIII Ring von Tuban; IX Ring aus einem Grabe unter Okor; X Bronze eines zerbrochenen Gefäßes von unbekanntem Fundort.

	Cu	Sn	Pb	Fe	Ag	S	Summe
I	94,50	4,69	—	0,14	0,65	Spur	99,98
II	94,62	4,3	—	0,4	0,65	Spur	99,97
III	90,04	8,57	0,45	0,37	—	Spur	99,43
IV	88,06	11,21	—	0,3	—	0,64	100,21
V	91,80	7,73	—	—	—	—	99,53
VI	88,74	8,37	1,48	1,07	—	0,34	100,00
VII	86,02	11,51	2,36	0,21	—	Spur	100,10
VIII	72,49	10,55	36,61	0,35	—	Spur	100,00
IX	83,64	10,66	5,47	0,23	—	Spur	100,00
X	90,05	9,56	—	0,39	—	Spur	100,00

Ein in einem heidnischen Grabhügel bei Teplitz gefundener, 4 MM. dicker ovaler Ring von 70 und 63 MM. Durchmesser und 20,7 Grm. Gewicht bestand aus theilweise gut erhaltenem Schmiedeeisen und war mit einer dünnen Schichte von Eisenoxyduloxyd überzogen.

Eine altamerikanische, auf dem Territorium von Medellin (Neu-Granada) gefundene, aus der Zeit vor der Eroberung stammende Legirung (in der Form einer Schlüssel mit Reliefverzierungen), theilweise mit Kupferoxydul und kohlen. Kupfer incrustirt, vom spec. Gew. 10,41 und auf dem frischen Bruch von blaßrother Farbe, fand A. Dammour (1) bestehend aus :

Cu	Ag	Au	Summe
52,35	11,94	35,49	99,78.

Eine zur electrolytischen Verplatinirung von Kupfer, Messing und Neusilber geeignete Flüssigkeit erhält man nach R. Böttger (2), indem man eine Lösung von Platinchlorid bis zur Beendigung des Aufbrausens mit kohlen. Natron versetzt, in derselben eine kleine Menge Stärkezucker auflöst und zuletzt so viel Chlornatrium zufügt, daß

Metallüber-
züge.

(1) Compt. rend. LXIV, 100; Instit. 1867, 26; Bull. soc. chim. [2] VII, 402; J. pr. Chem. CI, 255. — (2) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., f. 1866—67, 65; J. pr. Chem. CIII, 311; Zeitschr. Chem. 1868, 524; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 252.

Metallüber-
züge.

das aus der Flüssigkeit electrolytisch abgeschiedene Metall nicht mehr schwärzlich, sondern weiß erscheint. Kleinere Gegenstände lassen sich auch ohne Anwendung des electrischen Stroms mit einer dünnen Platinschichte überziehen, indem man sie in Contact mit Zink einige Augenblicke in diese auf 60° erwärmte Verplatinierungsflüssigkeit eintaucht.

Zur Versilberung und Vergoldung von Metallen durch Amalgamation empfiehlt H. Dufresne (1), dieselben zuerst in einer basischen Quecksilberlösung (salpeters. Quecksilberoxyd mit phosphors. und salpeters. Natron, und Cyankalium) galvanisch mit einer Quecksilberschichte, hierauf in einem Gold- oder Silberbade mit diesen Metallen und zuletzt nochmals mit Quecksilber zu überziehen und den abgewaschenen Gegenstand in einem abgeschlossenen Ofen zu glühen. Für die Gesundheit [der Arbeiter soll dieses Verfahren ohne allen Nachtheil sein. — P. Christofle und H. Bouilhet (2) haben die Priorität dieses Verfahrens (unter Anwendung einer sauren Quecksilberlösung) für C. Christofle reclamirt, die Gefährlosigkeit desselben aber bestritten. Dufresne (3) hat eine Erwiderung gegeben.

L. Cailletet (4) macht darauf aufmerksam, daß die Amalgamirung der Metalle (auch der Zinkcylinder galvanischer Elemente) sehr leicht durch Eintauchen in (0,5 pC. Natrium enthaltendes) Natriumamalgam erreicht wird, das mit etwas Wasser bedeckt ist. Gold und Silber können alsdann in der Form von Amalgam aufgetragen werden.

Um die durch gewöhnliche Electroplattirung versilberten Gegenstände mit einem dem gegossenen Silber ähnlichen

(1) Compt. rend. LXIV, 698; Instit. 1867, 107; Zeitschr. Chem. 1867, 349; J. pr. Chem. CII, 123; Chem. Centr. 1868, 447; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 486. — (2) Compt. rend. LXIV, 758; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 489. — (3) Compt. rend. LXIV, 784; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 441. — (4) Compt. rend. LXIV, 857; Bull. soc. chim. [2] VIII, 299; Dingl. pol. J. CLXXXV, 37.

harten und glänzenden Ueberzug zu versehen, werden dieselben in englischen Fabriken gegenwärtig (1) noch in ein aus 10 Pfd. Wasser, 1 Pfd. Cyankalium, 2 Unzen Cyansilber und $1\frac{1}{2}$ Gran Schwefelkohlenstoff bestehendes („Glanzsilber-“) Bad gebracht und in den Strom eines einzigen Elementes mit großen Platten eingeschaltet. Der Ueberzug hat schon nach 15 Minuten die erforderliche Stärke. Bei Anwendung von mehr Schwefelkohlenstoff fällt derselbe grauweiß und matt aus. Eine ähnliche Wirkung wie Schwefelkohlenstoff haben auch eine Lösung von Jod und Guttapercha in Chloroform, einige Kohlenwasserstoffe und „Schwefel mit Collodium.“

L. Knaffl (2) wendet zum Schwarzfärben von Zink eine Lösung von 4 Th. schwefels. Nickeloxydulammonik und 1 Th. Schwefelsäure in 40 Th. Wasser an, in welche die blanken Gegenstände einige Augenblicke eingetaucht werden; zum Schwarzfärben von Messing eine auf 50° erwärmte Lösung von $\frac{1}{2}$ Th. Arsensäure, 1 Th. Salzsäure und $\frac{1}{4}$ Th. Schwefelsäure in 20 Th. Wasser.

H. Bouilhet (3) berichtete über die Fortschritte in der galvanoplastischen Darstellung von Büsten und Statuen, über Erzeugung von Gold- und Silberincrustationen und mehrfarbige Vergoldung.

Galvano-
plastik.

Bothe (4) hat über das von Tessié du Mothay beschriebene Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff (vgl. S. 125) berichtet. 40 Kilogrm. einer Mischung von 4 Th.

Metal-
loide,
Säuren,
Alkalien,
Salze,
Sauerstoff.

(1) Nach einer Angabe in *Mechanic's Magazine*, Novemb. 1866, 269 und hieraus in *Dingl. pol. J.* CLXXXIII, 286. — (2) Aus *polytechn. Centralbl.* 1867, 932 in *Chem. Centr.* 1868, 96. — (3) Aus *Bull. de la société d'encouragement*, Juni 1867, 377 in *Dingl. pol. J.* CLXXXV, 443. — (4) *Bull. soc. chim.* [2] VIII, 451; *Phil. Mag.* [4] XXXV, 456.

Braunstein und 6 Th. kohle. Natron, die nach dem Glühen im Luftstrom 74,6 pC. mangans. Natron enthielt, gaben mit überhitztem Wasserdampf 1672 Liter Sauerstoff (bei 0° und 760 MM. Druck), etwa 83 pC. der theoretischen Menge entsprechend.

Wasserstoff. Giffard (1) beschrieb die Darstellung von unreinem Wasserstoff (Wassergas) durch Zersetzung von Wasserdampf mittelst glühender Coaks. Heurtebise (2) hat dieses längst bekannte Verfahren (3) in der Weise modificirt, daß Kohlenoxyd durch Einwirkung von Kohlensäure auf Holzkohle in einer Retorte entwickelt und in einer zweiten zum Glühen erhitzten Retorte mit Wasserdampf zusammengeleitet wird. Genauer ist die Darstellungsweise nicht beschrieben.

Graphit. Ch. Mène (4) analysirte englische Graphittiegel von ausgezeichneter Qualität und fand für drei Proben :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Graphit	HO	CaO	X *)
I	51,40	22,00	3,50	20,00	1,80	0,20	1,10
II	45,10	16,65	0,95	34,50	2,50	0,00	0,30
III	50,00	20,00	1,30	25,50	3,00	0,50	0,50

*) Verlust.

Brom, Jod. Paraf und Wanklyn (5) wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Brom und Jod patentirt, nach welchem die Tange mit einer Mischung von 3 Th. Aetznatron und 1 Th. Aetzkali auf von Unten erhitzten Bleiplatten eingeäschert werden. Das Product enthält neben Chlor-, Brom- und Jodmetall auch oxals. und essigs. Salze. Die vorge-

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 450. — (2) *Aus les Mondes*, September 1867, 147 in *Dingl. pol. J.* CLXXXVI, 393. — (3) Vgl. *Jahresber. f.* 1858, 663; *f.* 1859, 745; *f.* 1860, 712 und besonders *Jahresber. f.* 1861, 893. — (4) *Compt. rend.* LXIV, 1093; *Dingl. pol. J.* CLXXXV, 373. — Die Anfertigung von poröser absorbirender Kohle, durch Mischen von Holzkohle, Knochenkohle und Sägemehl mit Theer und Asphalt, Pressen in Formen und schwaches Glühen unter einer Decke von Sand und Kohlenstaub wurde beschrieben *Bull. soc. chim. [2] VIII*, 453; *Dingl. pol. J.* CLXXXV, 20. — (5) *Bull. soc. chim. [2] VII*, 89.

schriebene weitere Behandlung desselben ist nach der vorliegenden Mittheilung durchaus unverständlich (1).

Zur Gewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen leitet L. Mond (2) in dieselben, ohne sie aus den Auslaugekästen zu entfernen, während 12 bis 24 Stunden mittelst eines Ventilators einen Luftstrom ein, bis sie unter beträchtlicher Erhitzung eine gelbgrüne Farbe angenommen haben, unterwirft sie dann einer methodischen Auslaugung und wiederholt dieselbe Behandlung noch einige Male. Die Oxydation soll so geleitet sein, daß die Länge auf 1 Aeq. unterschweflgs. Salz 2 Aeq. Sulfuret enthält (bei unvorsichtiger Oxydation wird das unterschweflgs. Salz unter Bildung von schweflgs. Kalk und Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium weiter zersetzt). Man fügt nun allmählig die zur Sättigung des (als Schwefelmetall und unterschweflgs. Salz vorhandenen) Kalks erforderliche, in der unten angegebenen Weise bestimmte Menge von Salzsäure zu, mit der Vorsicht, die Flüssigkeit schwach alkalisch zu lassen, und erhitzt durch einen Dampfstrom auf etwa 60°. Der abgeschiedene fast reine Schwefel wird gewaschen und eingeschmolzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr $\frac{3}{5}$ der in den Rückständen enthaltenen Menge; der Rest bleibt als schweflgs. und schwefels. Kalk zurück. — Zur Prüfung der Laugen titirt Mond 1) das unterschweflgs. Salz mit Jodlösung, nach der vorläufigen Zersetzung der Schwefelmetalle und der Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle durch überschüssiges Chlorzink; 2) eine zweite Probe mit Jodlösung und Stärke bis zur blauen Färbung und hierauf nach der Entfärbung durch unterschweflgs. Natron mit

Schwefel.

(1) Das essigs. Salz soll „nach bekannten Methoden“ abgeschieden, der Rückstand in Kalksalze verwandelt und dieses „Gemenge von oxals. Kalk, Brom- und Jodcalcium“ durch eine hinreichende Quantität von Schwefelsäure zersetzt werden. Die Oxalsäure erhalte man durch Abdampfen krystallisirt, Brom- und Jodwasserstoff bleiben in der Mutterlauge. — (2) Chem. News XV, 188; XVI, 27, 41; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 457; CLXXXV, 882.

Aetznatron bis zur Neutralisation. Nach den Gleichungen I $\text{CaSx} + \text{J} = \text{CaJ} + \text{Sx}$; II $\text{CaS, HS} + 2\text{J} = \text{CaJ} + \text{S}_2 + \text{HJ}$; III $\text{HJ} + \text{NaO} = \text{NaJ} + \text{HO}$ ergibt die zweite Titrirung mit Jod die Gesamtmenge an unterschweflgs. Salz, Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff - Schwefelmetall; die Titrirung mit Natron den Schwefelwasserstoffgehalt.

Schweflige
Säure.

P. Spence (1) besprach die unmittelbare Verwertung der bei der Röstung kiesiger Kupfererze (vgl. S. 888) erhaltenen schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrikation (2).

Schwefel-
säure.

Tardani und de Susini (3) wurde ein Verfahren zur Fabrikation der Schwefelsäure patentirt, welches im Princip mit dem englischen übereinstimmt, von diesem aber durch die Verbrennungsweise des Schwefels, durch den Wegfall der großen Bleikammern und folglich durch ökonomischere Einrichtungen abweicht. Der Schwefel (oder Kies) wird in comprimierter Luft verbrannt, der Gasstrom mit Wasser gewaschen, hierauf erhitzt und nun zuerst in den Dénitrificateur, eine mit Blei ausgeschlagene Kammer von 1,20 Cub.-Met. Capacität, in welche die gebildete Schwefelsäure aus dem Reactionsraum einfließt, geleitet, um der Schwefelsäure, ehe diese zu den Concentrationsgefäßen gelangt, die letzten Reste von Stickoxyden zu entziehen. Das hier austretende Gas gelangt mit einem Strom von comprimierter Luft in den Reactionsraum, eine mit Vorrichtungen zur innigen Mischung der Gase versehene Bleikammer von 3,5 Cub.-Met. Capacität, in welche bei Beginn der Operation eine Schichte schwacher Schwefelsäure (von 58° Baumé) und darüber eine Schichte von Salpetersäure (25° Baumé) gegossen wird. Die Gase strömen durch die Salpetersäure. Den Schluss des Apparates

(1) Chem. News XVI, 159; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 409. —

(2) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 714. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 295; Chem. Centr. 1868, 1019.

macht ein System von mit Coaks gefüllten Waschgefäßen von 1 Cub.-Met. Capacität, in welchen die aus dem Reactionsraum austretenden Gase einem Strom von Wasser oder schwacher Salpetersäure begegnen, um ihren Gehalt an Oxyden des Stickstoffs in Salpetersäure zu verwandeln. Der ganze Apparat soll nur den 40ten Theil des Raumes gewöhnlicher Kammerapparate einnehmen und selbst bei Anwendung arsenhaltiger Kiese reine Schwefelsäure liefern (1). — Ch. A. R. Wright (2) hat die Quellen der Verluste bei der Fabrikation der Schwefelsäure besprochen.

R. Wagner (3) machte, wie früher Kuhlmann (4), auf die leichte Zersetzbarkeit des salpeters. Natrons durch Erhitzen mit Thonerdehydrat oder (aus Wasserglas abgechiedener) Kieselsäure zum Zweck der technischen Darstellung der Salpetersäure aufmerksam. Salpeter-säure.

Coste und Taupin de Rosnay (5) schlagen zur Gewinnung des Ammoniaks aus sehr verdünnten Flüssigkeiten vor, dieselben mit phosphors. Magnesia zu versetzen und den getrockneten Niederschlag mit Kalk gemengt in eisernen Retorten zu glühen. — G. Lunge (6) beschrieb die industrielle Destillation der Knochen, die Darstellung von schwefels. Ammoniak und von Superphosphat. Ammoniak.

Käufliches krystallisirtes Natronhydrat I, und geschmolzenes II fand Apjohn (7) in 100 Th. bestehend aus Aetznatron.

(1) Vgl. über angeblich ebenfalls vortheilhafte Fabrikationsweisen der Schwefelsäure ohne Anwendung von Bleikammern Jahresber. f. 1847-48, 1041; f. 1849, 640; f. 1861, 897; f. 1866, 845. — (2) Chem. News XVI, 93, 107. — (3) Wagner's technischer Jahresbericht XI, 249; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 76; Bull. soc. chim. [2] VII, 361. — (4) Jahresber. f. 1862, 660. — (5) Aus Ann. du génie civil 1867, December, 807 in Bull. soc. chim. [2] IX, 254. — (6) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 508. — (7) Nach einer Mittheilung von C. R. C. Tichborne, Laboratory I, 97. — Die fabrikmäßige Darstellung von reinem Aetznatron aus Natrium wurde beschrieben in Chem. News XV, 306.

	NaO, HO	HO*)	NaO, CO ₂	NaCl	NaO, SO ₂	KO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
I	66,31	30,85	0,57	1,88	0,39	—	—	—
II	82,18	0,74	2,75	6,96	7,23	Spur	0,11	0,03.

*) Krystallwasser.

Soda.

J. Kolb war bei Seinen Untersuchungen (1) über Sodabildung zu dem Resultat gekommen, daß für dieselbe die Gegenwart von freier aus den Heerdgasen oder von der Reduction des schwefels. Natrons stammender Kohlensäure erforderlich ist; die regelmäßige Erzeugung von Soda in geschlossenen Tiegeln war Ihm nicht gelungen. A. Scheurer-Kestner (2), mit Dessen Beobachtungen (3) diese Angaben nicht übereinstimmen, hat nun durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, daß die Umsetzung zwischen Schwefelnatrium und kohlens. Kalk allerdings direct erfolgt. Um dem Einwand zu begegnen, daß bei der Darstellung von Soda in Thontiegeln die die poröse Wand durchdringenden Feuerungsgase von Einfluß sind, benutzte Er als Wärmequelle die fertige glühend geschmolzene Rohsoda, in welche die mit den Mischungen beschickten und verschlossenen Porcellantiegel (von 50 CC. Inhalt) eingesetzt wurden. Es ergaben sich folgende Thatsachen. 1) Eine Mischung von 100 Th. schwefels. Natron, 16 Th. Kohle und 70 Th. kohlens. Kalk liefert eine poröse, der Rohsoda ähnliche Schmelze, deren löslicher Theil bis 92 pC. kohlens. Natron enthalten kann. 2) Kohlens. Kalk oder eine Mischung von kohlens. Kalk und Kohle wird bei derselben Temperatur nicht verändert. 3) Durch Zusammenschmelzen von Schwefelnatrium mit kohlens. Kalk wird ebenfalls Soda erhalten. 4) Setzt man der gewöhnlichen, aus Kreide, Sulfat und Kohle gemischten Beschickung Aetzkalk zu, so ist die Schmelze nichts destoweniger frei von Aetzkalk,

(1) Jahresber. f. 1866, 849. — (2) Ann. chim. phys. [4] XI, 220; Compt. rend. LXIV, 615; Bull. soc. chim. [2] VII, 217; Dingl. pol. J. CLXXXV, 214; Zeitschr. Chem. 1867, 350. — (3) Jahresber. f. 1864, 765.

da dieser durch die entwickelte Kohlensäure wieder in kohlens. Salz verwandelt wird. Die Kreide kann daher auch im Tiegel durch Aetzkalk ersetzt werden, wenn genügend Kohlensäure vorhanden ist. Eine Mischung von 28 Th. Kalk, 71 Th. schwefels. Natron und 18 Th. Holzkohle gab im Porcellantiegel eine Schmelze, deren löslicher Theil bis 94 pC. kohlens. Natron enthielt. Hieraus folgt, daß sich das Schwefelnatrium im Augenblick seiner Bildung sowohl bei Anwendung von kohlens. Kalk als von Aetzkalk immer mit kohlens. Kalk umsetzt. — Der in dem Flammenofen stattfindende Vorgang ist demnach folgender. Die Beschickung, welche auf der Ofensohle eine mehrere Centimeter hohe Schichte bildet, wird zuerst an ihrer Oberfläche reducirt und der kohlens. Kalk in Folge der höheren Temperatur theilweise in Aetzkalk verwandelt, der aber bei dem Umkrücken durch die von der Reduction der tieferen Schichten stammende Kohlensäure wieder in kohlens. Kalk übergeht. Wenn die Reduction und die Umsetzung des Schwefelnatriums mit dem kohlens. Kalk stattgefunden hat und die Kohlensäureentwicklung folglich nahezu beendigt ist, so steigt die Temperatur der Schmelze und nun erst erfolgt die Zersetzung des überschüssigen Kalksteins durch Kohle, unter Bildung von Kohlenoxyd, wodurch die sich verdickende Masse porös wird. Der ganze Proceß verläuft demnach in drei Phasen, entsprechend den Gleichungen: I $\text{NaSO}_4 + 2\text{C} = \text{NaS} + \text{C}_2\text{O}_4$; II $\text{NaS} + \text{CaCO}_3 = \text{NaCO}_3 + \text{CaS}$; III $\text{CaCO}_3 + 2\text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$. Den Nutzen der Anwendung von überschüssigem Kalkstein sieht Scheurer-Kestner jetzt darin, daß derselbe die Reaction durch vervielfältigten Contact erleichtert und durch die Bildung von Aetzkalk und folglich (beim Auslaugen) von Aetznatron die Einwirkung des gelösten kohlens. Natrons auf das Schwefelcalcium hindert (1). Der Ueberschuß von Kohle ist sowohl zur

(1) Jahresber. f. 1866, 852.

Soda. Bildung von Aetzkalk und Kohlenoxyd als deshalb erforderlich, weil die Heerdgase stets mindestens noch 10 pC. Sauerstoff enthalten.

J. Hargreaves (1) machte Mittheilung über die Quellen der Verluste bei der Sodafabrikation (Verdampfung, unvollständige Umsetzung, Oxydation u. a.) und deren Beseitigung. Bei zu hoher Temperatur soll nach ihm eine allotropische Modification des Schwefelmetalls entstehen, welche sich mit dem kohlens. Kalk nicht umsetze. Auch Ch. A. R. Wright (2) erörterte denselben Gegenstand. Der Verlust an Schwefelsäure ist nach Demselben um so erheblicher, je vollständiger das Kochsalz zersetzt wird und kann 1 bis 12 pC. der angewandten Menge betragen. Nach Wright's Bestimmungen (3) der Producte einiger im größten Maßstabe ausgeführten Operationen wurden von 100 Th. theoretisch zu erwartenden kohlens. Natrons nur 89,93 pC. als lösliches Salz in der Schmelze erhalten, welche Menge sich bei dem Auslaugen durch weitere Verluste auf 79,8 pC. reducirte. Bemerkenswerth ist, daß ein nicht unerheblicher Antheil (5,94 pC. der theoretischen Ausbeute bei Wright's Versuchen) dem Rückstand weder durch Auslaugen in der Kälte, noch durch längeres Kochen mit Wasser entzogen werden kann, wie Wright vermuthet in Folge der Bildung von unlöslichem kohlens. Natronkalk beim Auslaugen. Der in Folge der nicht ganz vollständigen Auslaugung in dem Rückstand bleibende Antheil von löslichem kohlens. Natron betrug 3,61 pC. Bei dem Verdampfen der oxydirten Lauge beobachtete Wright die Bildung eines krystallinischen Niederschlags, der neben kohlens. Natron, schwefels. Natron und Chlornatrium ein im Wasser ganz unlösliches Natron-Thonerde-Silicat enthielt.

(1) Chem. News XV, 219, 232. — (2) Chem. News XVI, 17. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 407.

Brisse (1) hat zur Fabrikation von Soda die Zersetzung des kiesels. Natrons mittelst kohlens. Kalk vorgeschlagen. Das kiesels. Salz wird durch Einschmelzen von Kochsalz mit pulveriger Kieselsäure unter Zuleiten von Wasserdampf und beständiger mechanischer Bearbeitung erhalten und zuletzt mit kohlens. Kalk heftig geglüht. Der kiesels. Kalk bleibt beim Auslaugen zurück. — Ch. Kessler (2) verwandelt zu demselben Zweck das Kochsalz in chroms. Salz, um dieses durch Kohle zu zerlegen. Das Kochsalz wird mit Chromoxyd, oder mit Chromoxyd und Manganoxyd, mit Chromeisen oder chroms. Blei innig gemischt, zum Rothglühen erhitzt und nun bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung mit Wasserdampf behandelt. Das Product wird aus dem Ofen gezogen, mit Kohle gemischt und abermals zum Dunkelrothglühen erhitzt. Das bei dem Auslaugen zurückbleibende Chromoxyd kehrt in die Fabrikation zurück. Das Verfahren wurde in Frankreich patentirt.

v. Kripp (3) berichtete über die Abscheidung der organischen Substanz aus dem rohen Seesalz durch Versetzen der siedenden Lösung mit Alaun, und über das Raffiniren dieses Salzes durch Waschen mit einer heiß gesättigten Lösung von Chlornatrium (das Rohsalz enthielt NaCl 92,7 pC.; MgCl 0,4 pC.; CaO, SO₃ 0,5 pC.; das gewaschene NaCl 94 pC.; MgCl 0,14 pC.; CaO, SO₃ 0,37 pC.). — Die Unzulässigkeit der Anwendung verzinkter oder im Innern mit Zinkblech beschlagener Eisenpfannen zum Verdampfen von Kochsalzlaugen hat A. Siersch (4) durch die S. 257 angeführten Versuche dargethan. Der Abdampfückstand einer Kochsalzlösung, die bei gewöhnlicher Temperatur mit granulirtem Zink in Berührung geblieben war, enthielt 2 pC. Chlorzinknatrium und 0,80 pC. Zinkoxyd, nach län-

Kochsalz.

(1) Aus Annales du génie civil, Mars 1867, 192 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 184. — (2) Bull. soc. chim. [2] VIII, 299. — (3) Aus österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1867, 142 in Chem. Centr. 1867, 498. — (4) In der S. 257 angeführten Abhandlung.

gerem Kochen der Lauge mit Zink 3,36 pC. Chlorzinknatrium und 4,05 pC. Zinkoxyd; der abgedampfte Rückstand einer Lauge, die in einer verzinkten Eisenpfanne auf 100° erhitzt worden war, 0,29 pC. Chlorzinknatrium und 0,21 pC. Zinkoxyd. Zinkhaltiges Kochsalz läßt sich durch Umkrystallisiren nicht zinkfrei erhalten.

Aetzbaryt.

Rivière (1) hat ein Verfahren zur fabrikmässigen Darstellung von Aetzbaryt beschrieben, welches darin besteht, den schwefels. Baryt mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes gepulverter Steinkohle zu glühen, die wässrige Lösung des Schwefelbaryums durch die bei der Reduction entwickelte Kohlensäure zu zersetzen und schliesslich den gefällten kohlens. Baryt durch Glühen mit $\frac{1}{10}$ gepulverter Steinkohle zu zerlegen. A. Scheurer-Kestner (2) hat bei Versuchen nach diesen Angaben constatirt, daß 1) die Reduction des schwefels. Baryts zwar leichter mit Steinkohle als mit Holzkohle erfolgt, von der ersteren aber ebenfalls eine grössere Menge erfordert; 2) zur vollständigen Fällung der Lösung des Schwefelbaryums ein sehr grosser Ueberschuss von Kohlensäure nothwendig ist und daß gleichwohl eine Schwefelverbindung mit abgeschieden wird (das gefällte kohlens. Salz ergab durch Oxydation 4,38 pC. schwefels. Baryt), und 3) daß der gefällte kohlens. Baryt, selbst wenn er mit $\frac{1}{5}$ Steinkohle geglüht wird, doch nur zu etwa $\frac{3}{4}$ in Baryt übergeht. Witherit und das vorher geglühte künstlich dargestellte Carbonat werden nur zu einem viel geringeren Betrag zerlegt. — Tessié du Mothay (3) glüht eine Mischung von kohlens. Baryt, Pech und Holzkohle im Flammenofen und leitet zuletzt einen Strom von Sauerstoff auf die Ofensohle, wodurch die Kohle verbrennt, die erzeugte Kohlensäure aber in Folge der hohen Temperatur

(1) Nach einem Bericht von A. Scheurer-Kestner aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXVI, 448 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 291. — (2) Ebendasselbst. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 454; Chem. Centr. 1868, 20.

nicht vom Baryt gebunden wird. (Luft ist zu demselben Zweck nicht anwendbar.) Der erhaltene Baryt soll bis auf einen geringen (einige Procente betragenden) Alkaligehalt rein sein.

A. Scheurer-Kestner (1) kam bei einigen Versuchen über die Bildung des Chlorkalks zu dem Resultat, daß eine mäßige Steigerung der Temperatur (bis etwa 55°) in Folge der Erwärmung bei der Absorption des Chlors nicht nachtheilig ist, überschüssiges Chlor aber den chlorometrischen Titer verringert und zwar wie es scheint durch Bildung von chlorigs. Salz (vgl. S. 193). Bei dem Sättigen einer dickeren Lage von Kalkhydrat mit Chlor ist die oberste Schichte des Productes immer ärmer an bleichender Verbindung als die darunter liegende. — C. R. A. Wright (2) besprach die Verluste bei der Fabrikation des Chlorkalks; A. Bobierre (3) das (bekannte) Verhalten desselben im Lichte (vgl. auch S. 158). — G. Lunge (4) und Wright (5) haben Ihre Erfahrungen über die analytischen Arbeiten in der Soda-, Schwefelsäure- und Bleichkalkfabrikation veröffentlicht.

Chlorkalk.

Für die Verwendung des Chlorcalciums zu verschiedenen Zwecken haben. J. Nicklès (6) und J. Hargreaves (7) Vorschläge gemacht.

Chlorcalcium.

Nach Versuchen von Piccard (8) wird Tricalciumphosphat (und zwar sowohl die Knochenasche als das frisch gefällte Salz) durch Schwefelsäure in ganz analoger Weise wie durch Salzsäure, und nicht wie A. Crum (9) gefunden hatte, in größerer Menge zersetzt. Daß sich in manchen

Phosphor.
Kalk.

(1) Compt. rend. LXV, 894; Bull. soc. chim. [2] IX, 159; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 161; Chem. Centr. 1868, 741. — (2) Chem. News XVI, 126. — (3) Compt. rend. LXV, 803; Bull. soc. chim. [2] IX, 172; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 158; Chem. Centr. 1868, 740. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 205. — (5) Chem. News XVI, 151, 170, 178. — (6) Aus Moniteur industriel 1867, März, in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 311. — (7) Chem. News XVI, 131. — (8) Aus Schweizer. pol. Zeitschr. XI, 156 in Zeitschr. Chem. 1867, 187. — (9) Jahresber. f. 1847-48, 841.

Phosphors.
Kalk.

Sorten von Superphosphat (welche Piccard für die besseren hält) weniger lösliche Phosphorsäure findet, als ihrem Schwefelsäuregehalt entspricht, beruht nach Demselben auf der Einwirkung des sauren Phosphates auf das noch unaufgeschlossene. Freie Schwefelsäure ist in dem Superphosphat gewöhnlich nicht enthalten. — Auch H. Unger (1) fand, daß in Superphosphaten, in welchen nicht alles Tricalciumphosphat zersetzt wurde, der Gehalt an löslicher Phosphorsäure nach einiger Zeit abnimmt. Er schließt aus einigen Versuchen, daß die lösliche Phosphorsäure in diesem Präparat nicht als saures Kalksalz, sondern als freie Säure existirt, welche bei der Behandlung mit Wasser das basische Salz in Lösung überführt. Er empfiehlt zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure, das Superphosphat successiv mit kaltem und siedendem Wasser und mit verdünnter Essigsäure (welche das unzersetzte Phosphat nicht löst) auszuziehen.

Norrington (2) empfiehlt die Behandlung mit Salzsäure, um Gemengen von phosphors. mit viel kohlen. Kalk den letzteren zu entziehen (gelöster phosphors. Kalk wird durch Neutralisiren wieder abgeschieden), oder um mit Thon, Eisenoxyd und anderen Substanzen gemischten phosphors. Kalk zu lösen und aus der Lösung durch Kalkmilch wieder zu fällen.

Schwefels.
Magnesia.

Mirus (3) und J. H. Swindells (4) beschrieben die Darstellung der schwefels. Magnesia.

Schwefels.
Thonerde.

Die wässerige Lösung der neutralen schwefels. Thonerde (und des Alauns) wird nach C. Gieseke (5) durch eine mit destillirtem Wasser bereitete Blauholzabkochung

(1) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1867, 154 in Zeitschr. Chem. 1867, 669. — (2) Aus Mechanic's Magazine, August 1867, 127 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 237. — (3) N. Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 92. — (4) Chem. News XV, 178; Dingl. pol. J. CLXXXV, 219; Chem. Centr. 1868, 143. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 43; Zeitschr. anal. Chem. VI, 255; Bull. soc. chim. [2] VII, 361.

(1 Th. Decoct von 1 Th. Holz) tief violettroth, eine freie Säure enthaltende nur bräunlichgelb bis rothgefärbt. 0,1 pC. freie Schwefelsäure läßt sich mittelst dieses Reagens in der schwefels. Thonerde noch erkennen und durch Titriren mit Natronlauge bis zum Eintritt der violetten Färbung auch bestimmen. Absoluter Alkohol entzieht zwar der schwefels. Thonerde die freie Säure, löst aber zugleich eine kleine Menge des neutralen Salzes.

W. Weldon (1) fällt die bei der Entwicklung von Chlor erhaltenen Manganlösungen zur Regenerirung von Braunstein im Entwicklungsgefäß mit Kalkhydrat und leitet einen Luftstrom ein, um das Oxydul höher zu oxydiren. Die Chlorcalciumlösung wird nach der Klärung abgezogen. Das gebildete Oxyd soll durchschnittlich 55 pC. Superoxyd entsprechen. Esquiron und Gouin (2) schlagen zu demselben Zweck vor, die neutralisirte Manganlösung wieder mit Chlorkalk zu fällen. — Für technische Zwecke stellt Tessié du Mothay (3) übermangans. Natron dar, indem er die Lösung von 3 Aeq. mangans. Natron (S. 899) mit 2 Aeq. schwefels. Magnesia versetzt. Der nach der Gleichung $3(\text{NaO}, \text{MnO}_2) + 2(\text{MgO}, \text{SO}_2) + 2\text{HO} = 2(\text{MgO}, \text{HO}) + \text{MnO}_2 + 2(\text{NaO}, \text{SO}_2) + \text{NaO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$ ohne Entwicklung von Sauerstoff gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit zum Bleichen u. a. verwendet.

Manganver-
bindungen.

Die technische Darstellung von Zinnpräparaten beschrieb M. Kössler (4).

Zinnver-
bindungen.

(1) Laboratory I, 445; Chem. News XVI, 125; aus Mechanic's Magazine, Septemb. 1867, 179 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 129; J. pr. Chem. CII, 478; Bull. soc. chim. [2] VIII, 449 und IX, 166 mit Bemerkungen von E. Kopp, welcher die Oxydation schwierig ausführbar und das Verfahren überhaupt nicht vorthellhaft findet. — (2) Aus Annales du génie civil, 1867, 270 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 187. — (3) Aus Bulletin de la société d'Encouragement, Juli 1867, 472 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 455; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 231. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 88; Bull. soc. chim. [2] IX, 244.

Schieß-
pulver
und Ver-
wandten.

H. Wagner (1) beschrieb die Anfertigung von Phosphor- und Antiphosphorzündhölzchen. Die letzteren sind mit phosphorfreier Zündmasse versehen und werden an einer mit amorphem Phosphor überzogenen Fläche gerieben (2).

F. v. Uchatius (3) hat Seine (artilleristische) Pulverprobe (4) modificirt. Po ol (5) gab Vorschriften zur Bereitung langsam verbrennender explosiver Gemenge aus Leim, salpeters. Salzen und Schwefel (6). A. Nobel (7) machte weitere Mittheilung über Bereitung und Anwendung des Nitroglycerins. Zur Darstellung der Säuremischung löst derselbe 1 Th. salpeters. Kali oder Natron in $3\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. und kühlt die Mischung auf 0° ab, um das saure schwefels. Salz auskrystallisiren zu lassen. C. A. Richter (8) hat über Sprengversuche mit Nitroglycerin günstig berichtet.

F. A. Abel (9) hat weitere Untersuchungen über Schießbaumwolle (10) veröffentlicht, die das Verhalten der-

- (1) Aus Gewerbeblatt für das Großherzogthum Hessen 1867, Nr. 30-32 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 62. — (2) Für die Zündmasse werden 11 Th. chlors. Kali, 1,5 Th. Schwefelkies, 1 Th. Braunstein, 2 Th. zweif.-chroms. Kali und 1,5 Th. Glaspulver mit zähem Gummischleim zum Teig verarbeitet. Zum Ueberzug der Reibfläche dient eine Mischung von 9 Th. amorphem Phosphor, 7 Th. Schwefelkies, 3 Th. Glaspulver und 1 Th. in Wasser gelöstem Leim. — (3) Wiener acad. Ber. LXVI (2. Abth.), 380. — (4) Jahresber. f. 1865, 783. — (5) Compt. rend. LXVI, 347; J. pr. Chem. CIV, 319. — (6) 2 Th. gewaschener Leim werden mit wenig Salpetersäure gelöst, erwärmt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit kohlens. Baryt gesättigt, unter Zusatz von 1 Th. Schwefel verdampft, wieder gelöst und mit 6 Th. Salpeter zur Trockne gebracht. Oder dem in warmem Wasser gelösten Leim setzt man den Schwefel und einen Theil des Salpeters zu, erhitzt bis zur Lösung des Salpeters und verdampft mit dem Rest desselben zur Trockne. — (7) Aus bayerisches Kunst- und Gewerbeblatt 1866, 684 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 221. — (8) Aus Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1867 in Chem. News XVI, 248. — (9) Aus Philos. Transact. 1867, I in Chem. Soc. J. [2] V, 505; im Auszug Lond. R. Soc. Proceed. XVI, 417; Phil. Mag. [4] XXXIII, 544; Sill. Am. J. [2] XLIV, 288; Chem. News XV, 208; Bull. soc. chim. [2] VII, 527. — (10) Die Jahresber.

selben gegen Luft, Licht und Wärme zum Gegenstand haben und deren Resultate sich in Folgendem zusammenfassen lassen. Schießbaumwolle, welche aus gut gereinigter Baumwolle genau nach dem von v. Leuk vorgeschriebenen Verfahren (1) dargestellt wurde, läßt sich im trockenen Zustand ohne weitere Veränderung als die Entwicklung eines schwachen eigenthümlichen Geruchs und eine allmälige geringe Säurebildung, die sich indessen erst bei längerer Berührung mit Lackmuspapier zu erkennen giebt, aufbewahren. Sie wird durch das diffuse Tageslicht sowohl an der freien Luft als in geschlossenen Gefäßen nach dem Ergebniß 3 $\frac{1}{2}$ -jähriger Beobachtung nicht alterirt, verändert sich aber im directen Sonnenlicht bei lange fortgesetzter Einwirkung allmähig, sehr wenig im gewöhnlichen Zustande von Trockenheit, etwas mehr, aber immer unerheblich, im feuchten oder nassen Zustande; hierbei nimmt sie saure Reaction an. So veränderte Schießbaumwolle läßt sich indessen, wenn sie alsbald in fest zu verschließende Gefäße gebracht wird, lange Zeit ohne weitere Zersetzung aufbewahren. — Die normale Entzündungstemperatur der Schießbaumwolle fand Abel bei 150° liegend; unter besonderen Bedingungen kann schon bei 136° oder bei langsamem Erhitzen sehr lockerer Massen erst gegen 205° Entzündung eintreten. Wird die Temperatur nur sehr allmähig gesteigert, so zersetzt sich die Schießbaumwolle ohne Entzündung und geht in eine braune nicht explosive Substanz über. Vollkommen reine Trinitrocellulose sowohl als die niedrigeren Nitrungsstufen (Colloidiumbaumwolle) widerstehen Temperaturen von nahe 100°

Schießpulver
und
Verwandtes.

f. 1866, 860 angeführte Untersuchung findet sich in ausführlicherer Abhandlung in den Philos. Transact. 1866 und hieraus in Chem. Soc. J. [2] V, 810. Abel giebt hier noch an, daß bei Verringerung des Verhältnisses der Säuremischung (18 Th.) zu Baumwolle (1 Th.) der Gehalt an niederen, in Aetheralkohol löslichen Nitroverbindungen steigt, und daß in manchen Sorten Schießbaumwolle von Hirtenberg und Stow-market dieselben bis 14 pC. betragen. — (1) Jahresber. f. 1864, 796 ff.

Schießpulver
und
Verwandtes.

sehr gut. Die Säurebildung, welche beim Erhitzen der gewöhnlichen Schießbaumwolle stattfindet und den Fortgang der Zersetzung beschleunigen kann, rührt von den Nitroproducten der fremden, in der Baumwolle enthaltenen Substanzen her, welche durch den Reinigungsproceß nicht vollständig entfernt werden. Wird diese Säure sogleich neutralisirt, so ist die weitere Zersetzung gehemmt. Gewöhnliche Schießbaumwolle, die mit 1 pC. kohlens. Natron, am besten in Lösung, imprägnirt ist, widersteht noch Temperaturen, bei welchen selbst die reine Trinitrocellulose verändert wird, und ihre Eigenschaften sind durch diesen Zusatz, bis auf eine etwas verlangsamte Explosion und schwache Rauchbildung bei der Verbrennung, nicht modificirt. Wasser conservirt die Schießbaumwolle vollkommen, selbst bei andauerndem Erhitzen auf 100°, nicht aber bei anhaltender Einwirkung von intensivem Sonnenlicht. Auch die nur feuchte Schießbaumwolle, wie sie durch möglichst starkes Auspressen nach dem Auswaschen erhalten wird, zeigt nach mehrjähriger Aufbewahrung in fest verschlossenen Gefäßen nicht die geringste Spur von freier Säure. Dieser Zustand empfiehlt sich daher als der geeignetste zur Lagerung und zum Transport größerer Massen. Löst man in dem letzten Waschwasser die erforderliche Menge von kohlens. Natron auf, so ist die ausgepresste Schießbaumwolle mit Alkali imprägnirt und daher auch nach dem Austrocknen in allen Klimaten haltbar. — Die abweichenden, von Pelouze und Maurey (1) sowie von früheren Beobachtern erhaltenen Resultate haben nach Abel ihren Grund in der verschiedenen Bereitung und ungentügenden Reinigung des Productes. — Nach W. L. Scott (2) explodirt Schießbaumwolle in Berührung mit den Alkalimetallen (nicht aber mit den Amalgamen derselben) sogleich, auch bei Vermeidung aller Reibung. Andere

(1) Jahresber. f. 1864, 800. — (2) Rep. 35 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 35; J. pr. Chem. CI, 447; Bull. soc. chim. [2] IX, 383.

Metalle zeigen diese Wirkung nicht; nur gepulvertes Arsen veranlaßt Explosion beim Schlag.

Zur Darstellung des explosiven chroms. Diazobenzols (1) wurde Caro und Griefs (2) ein Verfahren patentirt, welches darin besteht, 1 Aeq. salzs. Anilin mit 2 Aeq. Salzsäure zu mischen, der kalten Mischung allmählig 1 Aeq. salpetrigs. Kalk in concentr. Lösung in kleinen Antheilen zuzusetzen und sobald die Entwicklung von Stickstoff die Beendigung der Reaction anzeigt, die chroms. oder chlorochroms. Verbindung durch Zusatz von 1 Aeq. zweifach-chroms. Kali mit 1 Aeq. Salzsäure, ebenfalls in concentr. Lösung zu fällen.

Nach H. Schwarz (3) besitzt die aus dem natürlichen Magnesit durch Brennen bei möglichst niedriger Temperatur bereitete Magnesia ebenso, wie dieß Deville (4) für die aus anderen Verbindungen dargestellte gefunden hat, hydraulische Eigenschaften. Der mit wenig Wasser daraus bereitete Teig erstarrt in etwa 12 Stunden, widersteht alsdann der Einwirkung des Wassers und nimmt nach längerem Liegen in demselben die Härte des besten Portlandcementes an. — Auch eine Mischung von Magnesia mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium (vom spec. Gew. 1,16 bis 1,26) erhärtet nach Sorel (5) in kurzer Zeit, unter Bildung von gewässertem basischem Chlormagnesium zu einer festen, durch Wasser unangreifbaren Masse. Die teigige Mischung ist sehr plastisch und

Cement,
Thon,
Glas.
Verschiedene
Cemente.

(1) Jahresber. f. 1862, 339; f. 1864, 434; f. 1866, 451, 467. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 270. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 25; Bull. soc. chim. [2] IX, 78. — (4) Jahresber. f. 1865, 174. — (5) Compt. rend. LXV, 102; Instit. 1867, 227; Dingl. pol. J. CLXXXV, 292; Zeitschr. Chem. 1867, 607.

Verschiedene
Cemente.

bindet mehr als ihr zwanzigfaches Gewicht an Sand oder anderen inerten Pulvern. Das Chlormagnesium soll sich bei der Bereitung dieser als Cement oder Mörtel verwendbaren Mischung durch andere Chlorverbindungen, insbesondere auch durch Chlorcalcium ersetzen lassen (1).

W. Michaelis (2) hat die Darstellung des Portlandcementes auf Grund eigener Erfahrungen beschrieben, Analysen solcher Cemente von verschiedenem Ursprung mitgetheilt, die über die Natur der in denselben enthaltenen Verbindungen und zur Erklärung des Vorgangs beim Erhärten aufgestellten Theorien (3) discutirt und Seine eigenen Ansichten dargelegt. — Er fand für englischen Cement (I), und für deutsche von Stettin, Wildau und Vorpommern (II bis VI) die folgende Zusammensetzung in 100 Th. :

	I	II	III	IV	V	VI
CaO	59,06	62,81	61,91	60,33	61,64	61,74
SiO ₂	24,07	23,22	24,19	25,98	23,00	25,63
Al ₂ O ₃	6,92	5,27	7,66	7,04	6,17	6,17
Fe ₂ O ₃	8,41	2,00	2,54	2,46	2,13	0,45
MgO	0,82	1,14	1,15	0,23	—	2,24
KO	0,73	1,27	0,77	0,94	—	0,60
NaO	0,87		0,46	0,30	—	0,40
CaO, SO ₃	2,85	1,30	—	1,52	1,53	1,64
Thon, Sand	1,47	2,54	1,32	1,04	1,28	1,13

Aus diesen und den älteren Analysen ergibt sich der folgende mittlere Gehalt A an wesentlichen Bestandtheilen

(1) Das basische Chlorzink, auf dessen hydraulische Eigenschaften und Verwendbarkeit Sorel (Jahresber. f. 1855, 869; f. 1858, 650) zuerst aufmerksam gemacht hat, ist nach B. Tollens (Zeitschr. Chem. 1867, 594) ein zweckmäßiger Kitt zur Herstellung gasdichter Verschlüsse. Man bereitet es für diese Anwendung, indem man käufliches Zinkweiß mit dem gleichen Gewicht feinen Sandes mischt und mit Chlorsinklösung vom spec. Gew. 1,26 zum Brei anreibt. Die zu verkittenden (eine Glasröhre umschließenden) Körner werden in den Hals der Apparate eingedrückt, mit Chlorzinklösung befeuchtet und der zwischen dem Hals und der Glasröhre bleibende Hohlraum mit dem noch weichen Kitt ausgefüllt. Die Masse erhärtet schnell, ist vollkommen dicht und von langer Dauer. — (2) J. pr. Chem. C, 257. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 647; f. 1855, 866; f. 1856, 796; f. 1858, 652.

(wenn Magnesia und Kali ihrer geringen Menge wegen nicht in Rechnung gezogen werden) und das entsprechende Aequivalentverhältniß B, in welchem die Kieselsäure und Sesquioxyde dem Kalk gegenübergestellt sind :

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
A	59,52	28,96	7,80	8,31 pC.
B	100 SiO ₂ (R ₂ O ₃), 216 CaO.			

Verschiedene
Cemente.

Enthält die Cementmischung auf 100 Aeq. Kieselsäure und Sesquioxyde weniger als 200 Aeq. Kalk, so zerfällt das gebrannte Product; enthält sie mehr als 240 Aeq., so schwillt der Cement im Wasser an. Die Grenzwerte

100 SiO₂(R₂O₃), 200 CaO 100 SiO₂(R₂O₃), 240 CaO

dürfen daher nicht überschritten werden. Rathsam ist es, nicht unter 220 Aeq. Kalk anzuwenden und am vortheilhaftesten, sich 240 Aeq. zu nähern, wozu aber, wie überhaupt, sehr sorgfältige Mischung des Gemenges erforderlich ist. — Die Intensität der Temperatur beim Brennen (Weißglühhitze) ist nicht in sehr enge Grenzen eingeschlossen und kann um so größer sein, je kalkreicher die Mischung ist. Der aus einer richtigen Mischung gut gebrannte graugrüne Portlandcement bildet Stücke die an der Luft „stehen“ (nicht zerfallen); zu stark gebrannter, so wie der gut gebrannte bei Mangel an starken Basen zerfallen beim Erkalten mehr oder weniger, der todtgebrannte zu einem blaugrünen, der gutgebrannte zu einem hellbraunen Pulver; die Art der Abkühlung ist hierauf ohne Einfluss. Wo sich diese Neigung zum Zerfallen zeigt, ist die Menge des Kalkes zu vermehren. Zusatz von Alkalien oder bedeutender Alkaligehalt macht den Cement leichter angreifbar durch die Atmosphärien, disponirt ihn zum Treiben und Reißen bei der Einwirkung von Wasser, veranlaßt lästige Auswitterungen (1) des Cementes an der Luft und ist daher um so

(1) Eine aus verfilzten gekrümmten Nadeln bestehende Auswitterung an mit Cement verputzter Wand erwies sich bei Olszewsky's Untersuchung (J. pr. Chem. CII, 375) als gewöhnliches kohlens. Natron, NaO, CO₂ + 10 HO.

Verschiedene
Cementa.

mehr zu vermeiden, als solche Mischungen auch leichter todtgebrannt werden (niedrigere Temperatur beim Brennen erfordern). — Die gewöhnliche Annahme, daß einmal erhärteter Portlandcement durch Glühen keine erhärtende Verbindung mehr liefere, ist nach Michaelis irrig. Durch vorsichtiges Brennen wird der erhärtete Cement, wenn bei dem Erhärten kein Substanzverlust stattgefunden hat (1), wieder in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt, die mit Wasser eine Masse von durchaus gleicher Festigkeit bildet. Michaelis schließt hieraus, daß das Erhärten des Cementes nur auf der Verschiedenheit der Verwandtschaften in der Glühhitze und bei Gegenwart von Wasser beruht. Indem er ferner annimmt, daß der gebrannte Cement keinen freien Kalk enthält (weil nur die unvollständig gebrannte Mischung sich mit Wasser erwärmt), betrachtet Er die wesentlichen Bestandtheile desselben als ausschließlich in der Form von Kalksilicat und Thonerdekalk (Eisenoxydkalk) vorhanden, und zwar entweder in der Verbindung CaO , SiO_2 neben sehr basischem Aluminat 5 CaO , Al_2O_3 bis 10 CaO , Al_2O_3 , oder wahrscheinlicher als 3 CaO , SiO_2 und 3 CaO , Al_2O_3 . Im ersten Falle wird bei der Einwirkung von Wasser das basische Aluminat unter Abgabe von Kalk zerlegt, welcher zum Theil an das Silicat tritt, zum Theil aber frei wird; im zweiten Fall wird dagegen aus dem Kalksilicat ein Theil der Base abgeschieden. Der erhärtete Cement enthält als wesentliche Bestandtheile basisches Kalksilicat, 5 CaO , $3 \text{ SiO}_2 + 5 \text{ HO}$; Thonerdekalk, 3 CaO , Al_2O_3 (Fe_2O_3) $+ 3 \text{ HO}$, welche beide

(1) Dies geschieht in bedeutendem Grade, wenn kleine Mengen der Einwirkung von vielem kohlensäurefreiem Wasser ausgesetzt werden; es gehen dann nicht nur Alkalien, sondern auch Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure in Lösung. 40 Kilogr. ausgekochten Wassers lösten von 2,035 Grm. Cement innerhalb 17 Tagen 1,752 Grm. und hinterließen einen bräunlichen aus Kieselsäure-, Thonerde- und Eisenoxydhydrat bestehenden Rückstand.

stark erhärten, und freies Kalkhydrat. Für die Zusammensetzung des erhärteten Cementes, der dem oben angegebenen Normalcement entspricht, giebt Michaelis den Ausdruck $246 (3 \text{ CaO}, \text{R}_2\text{O}_3 + 3 \text{ HO}) + 661 (5 \text{ CaO}, 3 \text{ SiO}_2 + 5 \text{ HO}) + 93 (\text{CaO}, \text{HO})$, welcher zeigt, daß bei Ausschluss von Kohlensäure das gebundene Wasser im genauen Zusammenhang mit der Menge des Kalks steht.

Zur Conservirung leicht verwitterbarer Steine empfiehlt F. S. Barff (1) wiederholten Anstrich des Mauerwerks mit einer Mischung der Lösungen von kiesels. Kali und Thonerdekali (beide vom spec. Gew. 1,12). Zur Abhaltung von Feuchtigkeit, die von aussen eindringt, soll auf diesen Anstrich noch eine breiige Mischung von kohlens. Kalk mit der Thonerde-Silicatlösung (2) aufgetragen und mit dieser Lösung wieder überzogen werden. Wasserglas schützt nach Barff nicht gegen Feuchtigkeit, da es leicht ausgewaschen wird (3). Bezüglich einiger anderer Vorschläge ist auf Seine Abhandlung zu verweisen.

Conservirung
von Mauer-
werk.

C. Bischof (4) beschrieb die feuerfesten Thone von

Thon und
Thonwaren.

(1) Laboratory I, 331, 439. — (2) Die Mischung darf nur für einige Stunden bereitet werden, da sie sich in kurzer Zeit durch Ausscheidung von unlöslichem Thonerdesilicat (welches sich erst auf dem Mauerwerk und in dessen Poren bilden soll) verdickt und dann unbrauchbar ist. — Dieselbe Mischung wendet Barff (Laboratory I, 20, 92) auch zur Stereochromie an, um diese für Decorationsmalerei nutzbar und durch gewöhnliche Arbeiter ausführbar zu machen und ihr vollkommene Dauer zu sichern. Die Farben werden mit der angegebenen concentrirten Mischung der frisch bereiteten Lösungen von (mit Kieselsäure möglichst gesättigtem) kiesels. Kali und Thonerdekali wiederholt imprägnirt, getrocknet, zuletzt zerrieben und nach dem Auslaugen des löslichen Alkali's unter Wasser aufbewahrt. Die mit gewöhnlichem Kalk-Sand-Mörtel unter Zumischung von gröblichem Marmorpulver angefertigte Wandfläche wird einigemal mit einer ebensolchen aber verdünnteren Lösung überstrichen, die Farben mittelst der verdünnteren Lösung aufgetragen, so lange die Wand noch feucht ist und zuletzt noch ein Ueberzug der Thonerdesilicatlösung gegeben. — (3) Vgl. hiermit insbesondere Kuhlmann's Angaben, Jahresber. f. 1855, 866 ff.; f. 1859, 728. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 29; CLXXXV, 89.

Ebernahn (bei Vallendar am Rhein) I, von Mühlheim am Rhein II, und von Grünstadt in der bairischen Pfalz III. Die Analyse derselben nach dem Trocknen bei 100° ergab :

	SiO ₂								
	Al ₂ O ₃	Gebunden als Sand	Fe ₂ O ₃	CaO	KO	MgO	Glühverlust*)	Summe	
I	37,95	32,18	14,79	0,95	0,04	3,00	0,11	12,02	99,04
II	35,36	35,85**)	12,41	2,69†)	0,16	1,24	0,07	11,72	99,00
III	35,05	39,32**)	8,01	2,80	0,16	3,18	1,11	10,51	99,64.

*) Wasser und organische Substanz. — **) mit Spuren von Titansäure. — †) theilweise als Oxydul vorhanden. — Der Wassergehalt im lufttrockenen Zustande beträgt bei I 8,75 pC.; bei II 18 pC.; bei III 5,8 pC. — II enthält Spuren, III 0,004 pC. Schwefel (als Schwefelkies).

Clémendot (1). wendet zur Glasur von Thonwaaren eine Lösung von Wasserglas an, mit welcher die nicht oder schwach gebrannten Gegenstände überstrichen und dann gebrannt werden.

Glas.

Da Natronkalkglas so leicht angreifbar ist, daß die reinsten Säuren nicht in demselben verdampft werden können, ohne einen Salzürsatz zu geben, und andererseits das an Kieselsäure reiche Kaliglas, welches der Einwirkung der Säuren vollkommen widersteht, sich seiner Schwermelzbarkeit wegen nicht zu Gefäßen von größeren Dimensionen verarbeiten läßt, so war Stas (2) zum Zweck Seiner Untersuchungen über Aequivalentgewichte (S. 15) bemüht, eine leichter zu bearbeitende Glasmasse von gleicher Widerstandsfähigkeit herzustellen. Er fand 1) daß Natronkalkglas mit genügendem Ueberschuß von Kieselsäure fast ebensowenig angreifbar ist als das böhmische Kaliglas und 2) daß man ein viel leichter schmelzbares Glas erhält, wenn man in dem Kalikalkglas nur die Hälfte

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 135. — (2) In der S. 15 angeführten Schrift; ferner Bull. soc. chim. [2] IX, 417; N. Repert. Pharm. XVII, 747; Chem. News XVII, 1. — Stas führt noch an, daß (gegen Seinen Willen) der Glasschmelzer, angeblich um das Zusammenschmelzen zu erleichtern, arsenige Säure in der enormen Menge von $\frac{1}{10}$ der ganzen Masse zusetzte, gleichwohl aber das fertige Glas keine Spur Arsen enthält.

des Kali's durch Natron ersetzt. Normales Kalikalkglas I und Kali-Natronkalkglas II (mit gleichen Aequivalenten Kalk und Alkali) haben in 100 Th. annähernd die folgende Zusammensetzung:

	SiO ₂	KO	NaO	CaO
I	75,0	15,0	—	10,0
II	77,0	7,7	5,0	15,3.

Ein für die Zusammensetzung II berechneter Satz ergab, bei Anwendung von reinem Sand, reinem kohlen. Kali, doppelt-kohlen. Natron und fein gepulvertem weißem Marmor, ein sehr harte nur wenig elastische Glasmasse mit gelblichem Schein, ebensowenig hygroskopisch als das beste böhmische Glas und zur Anfertigung großer Kolben und ähnlicher Gefäße geeignet. Alles bei den erwähnten Untersuchungen von Stas angewandte Glasgeräthe war mit dieser Masse bereitet. Die Analyse von Fragmenten zweier gebrauchter Kolben, von verschiedenen Schmelzungen herrührend, ergab in 100 Th. :

	SiO ₂	KO	NaO *)	CaO
a	76,4	7,1	5,9	10,6
b	77,3	6,2	6,5	10,0.

*) Aus der Differenz berechnet, einschließlich einer kleinen Menge Thonerde aus dem Glasfaser.

Nach neueren Beobachtungen von A. Lamy, welche Schrötter (1) mittheilt, beruht die gelbe Färbung des mit kohlen. Thalliumoxydul dargestellten Glases (2) auf einem geringen Gehalt an Trioxyd. Mit schwefels. Thalliumoxydul erhält man das Glas farblos.

Pelouze (3) hat durch Versuche in großem Maßstabe den Einfluß festzustellen gesucht, welchen Thonerde, Magnesia oder sehr überschüssige Kieselsäure auf die

(1) Wien. acad. Anzeiger, 1867, 137; J. pr. Chem. CI, 319; Instit. 1867, 384. — (2) Jahresber. f. 1866, 865 und theilweise auch aus Bull. de la société d'encouragement, Juli 1867, 454, in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 228. — (3) Ann. chim. phys. [4] X, 184; Compt. rend. LXIV, 58; Bull. soc. chim. [2] VII, 458; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 311; J. pr. Chem. CI, 449; Chem. Centr. 1868, 37.

Glas. Eigenschaften des Glases haben. — In dem gewöhnlichen, zu Saint-Gobain für Spiegelglas angewandten Satz (I, II) konnte die Kieselsäure über $\frac{1}{2}$ vermehrt werden (III, IV, V), ohne die Durchsichtigkeit des Glases zu beeinträchtigen, wiewohl die Schmelzung schwierig und die Läuterung erst nach langem Erhitzen erfolgte.

	I	II	III	IV	V
A. Glassätze.					
Weißer Sand	290 Th.	270 Th.	400 Th.	350 Th.	400 Th.
Kohlens. Natron	100 "	—	100 "	—	—
Schwefels. Natron *)	—	100 "	—	100 "	100 "
Kohlens. Kalk	50 "	100 "	50 "	100 "	100 "

*) Unter Zusatz von 6 bis 8 Th. Holzkohle.

Daraus erhaltenes Glas, in 100 Th. bestehend aus :

	B.				
SiO ₂	77,04	78,05	82,24	77,80	80,27
NaO	15,51	11,79	12,01	9,70	8,73
CaO	7,41	15,16	5,75	12,50	11,00.

Eine aus dem Glase IV gegossene Spiegelplatte war härter als gewöhnliches Glas und vollkommen durchsichtig, zeigte aber nach der viertägigen, unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführten Kühlung Spuren von Entglasung (Opalisiren) an den am stärksten erhitzten Stellen und wurde beim Erhitzen bis zur Erweichungstemperatur vollständig entglast. Die Gläser III und V verhielten sich ebenso. Für das Glas IV hat Baille die optischen Eigenschaften bestimmt. Er fand den Brechungsexponenten für:

	die Linie C *)	D	F	Mittel	
bei gewöhnl. Spiegelglas					
von Saint Gobain	=	1,424815	1,527430	1,533746	1,530588
bei Glas IV	=	1,515000	1,517543	1,523599	1,520571.

Der Dispersionscoefficient betrug :

bei gewöhnl. Spiegelglas	0,001690
bei Glas IV	0,001660.

*) Die rothe sehr nahe mit C zusammenfallende Wasserstofflinie.

Thonerdeglass und Magnesiaglas erhielt Pelouze aus folgenden Sätzen :

Thonerde-Glas				Magnesia-Glas			
Glassatz		Zusammens. des Glases		Glassätze		Zusammensetz. des Glases	
				I	II	I	II
Sand	250 Th.	SiO ₂	75,0	Sand	250 250	SiO ₂	68,9 65,7
Kohlens. Natron	100 "	NaO	17,4	NaOCO ₂	100 100	NaO	16,2 15,0
Thonerde	25 "	Al ₂ O ₃	7,6	MgO	50 50	MgO	14,9 7,3
				CaOCO ₂	— 60	CaO	12,0
			100,0			100,0	100,0
Spec. Gew. bei 15°	=		2,380	Spec. Gew. bei 15°	=	2,47	2,54.

Die Läuterung des Thonerdeglasses gelingt wegen seiner Zähflüssigkeit selbst durch 120 stündiges Erhitzen nicht vollständig. Es ist farblos, durchsichtig und zeigt auch nach anhaltendem Erhitzen bis zur Erweichungstemperatur nur geringe Neigung zur Entglasung. Ebenso verhielt sich Natronkalkglas (aus 250 Th. Sand, 100 Th. kohlens. Natron und 50 Th. kohlens. Kalk dargestellt) bei Zusatz von (30 bis 100 Th.) Thonerde. Auch diese sehr zähflüssigen (durch den Hafen etwas gefärbten) Gläser wurden im Kühl-Ofen weniger leicht als Spiegelglas entglast, und krystallisierte Thonerde schied sich aus denselben nicht aus. In ihren optischen Eigenschaften stimmen sie mit Crown-glas von geringem Brechungsvermögen überein. Die Magnesiagläser, von welchen II mit einer Lage gut ausgebildeter Krystalle bedeckt war, nahmen dagegen bei der Kühlung rasch das Aussehen von verglühtem Porcellan an. — Pelouze schließt aus diesen Resultaten, daß die Thonerde, der verbreiteten Annahme entgegen, die Entglasung nicht nur nicht befördert, sondern derselben entgegen wirkt, ein Magnesiagehalt des Glases aber, sowie ein den gebräuchlichen übersteigender Kieselsäuregehalt zur Entglasung disponiren und daß daher auch magnesiahaltiger Kalk, namentlich für solches Glas, welches zur Bearbeitung wiederholtes Anwärmen erfordert, nicht anwendbar ist. — Er betrachtet es ferner als wahrscheinlich, daß das gewöhnliche Glas ein Gemenge verschiedener Silicate ist und

Glas.

dafs die für die Zusammensetzung desselben gegebenen Formeln nicht dessen Constitution ausdrücken.

Weitere Beobachtungen von Pelouze beziehen sich auf die Aenderung der Farbe des Glases im Licht. Alles gewöhnliche grünlich gefärbte Glas nimmt im directen Sonnenlicht nach einiger Zeit eine deutliche gelbe Farbe an, welche wieder in die ursprüngliche übergeht, wenn es Dunkelrothglühhitze ausgesetzt wird, im Lichte aber aufs Neue erscheint. Pelouze nimmt an, dafs dieser Farbenwechsel auf dem Gehalt des Glases an Eisenoxydul (dem grünfärbenden Bestandtheil) und schwefels. Natron beruht, welche sich im Sonnenlicht zu Eisenoxyd und Schwefelnatrium umsetzen (das letztere bewirkt die gelbe Färbung), in schwacher Glühhitze aber wieder regenerirt werden. Es gelang Ihm in der That, in einem im Lichte gelb gewordenen Glase deutliche Spuren von Schwefelmetall nachzuweisen, während dasselbe Glas vor der Belichtung davon ganz frei war. Stark eisenhaltiges durch Zusatz von Braunstein entfärbtes Glas wird im Lichte violett, verliert diese Färbung aber ebenfalls beim Erhitzen wieder. Hierbei scheint unter dem Einflufs des Sonnenlichtes Eisenoxydul und Manganoxyd zu entstehen, welche in der Glühhitze wieder in die ursprünglichen Oxyde übergehen. Durch rasche Abkühlung eines solchen durch Braunstein entfärbten Glases im geschmolzenen Zustande nimmt dasselbe übrigens ebenfalls eine violette Farbe an. — Bontemps (1) theilt als Ergebnifs practischer Erfahrung mit, dafs die Entglasung weniger von der Kieselsäure als vom Kalk abhängig ist, wiewohl bei gleichem Kalkgehalt das kieselsäurereichere Glas am leichtesten entglast werde (2). Die violette Fär-

(1) Ann. chim. phys. [4] X, 841; Compt. rend. LXIV, 226; Bull. soc. chim. [2] VII, 462; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 324; J. pr. Chem. CI, 496; Chem. Centr. 1868, 43. — (2) Vgl. über denselben Gegenstand auch Bemerkungen von Clemandot, Compt. rend. LXIV, 415; Instit. 1867, 123; Bull. soc. chim. [2] VII, 464; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 327; J. pr. Chem. CI, 496; Chem. Centr. 1868, 43.

bung im Licht tritt nach Bontemps nur bei Kaliglas auf, die gelbe nur bei Natronglas, weshalb Er auch die letztere dem Mangan zuschreibt. Nach Th: Gaffield (1), welcher ebenfalls Beobachtungen über die Färbung des Glases im Licht mittheilt, kann dagegen auch ganz kalifreies Glas im Licht eine Purpurfarbe annehmen. Le Roux (2) macht darauf aufmerksam, daß diese Farbenänderungen wie die von Ihm beobachteten Erscheinungen (S. 137) auf physikalischen Ursachen beruhen können.

Bei der Darstellung von Hämatinon (3) fand H. Schwarz (4) es vortheilhaft, den Kupferhammerschlag durch eine nach Aequivalentverhältnissen bereitete Mischung von Kupferoxyd und reducirtem Kupfer zu ersetzen (5). Die kubischen oder octaëdrischen Krystalle im Aventurin- und Astralit bestehen nach Ihm nicht aus kiesel. Kupferoxydul, sondern aus metallischem Kupfer (6). Durch Pulvern des Glases bloßgelegt, scheiden sie aus salpeters. Silber Krystallisationen von metallischem Silber aus. Schwarz nimmt an, daß das Hämatinon kiesel. Kupferoxydulglas ist und durch Spaltung in Kupferoxydulglas und metallisches Kupfer zerfällt, welches letztere sich z. Th. im geschmolzenen Zustand abscheidet, z. Th. krystallisirt in der zähen Masse zurückbleibt.

Kefslers (7) machte Mittheilung über das Mattätzen des Glases und über die Anwendung von Fluorammoniumlösung als Tinte zum Bezeichnen von Glasgefäßen.

Ätzen und
Verülbern
des Glases.

(1) In der S. 108 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. chim. phys. [4] X, 345. — (3) Jahresber. f. 1856, 799. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 28. — (5) Ein aus 50 Grm. Quarz, 5,5 Grm. Aetzkalk, 0,5 Grm. Magnesia, 16,5 Grm. Bleiglätte, 25 Grm. Soda, 12,5 Grm. Kupfermischung und 1 Grm. Eisenhammerschlag bestehender Satz lieferte sehr schönes Hämatinon. — (6) Vgl. Hautefeuille's entgegenstehende Angaben, Jahresber. f. 1861, 904. — (7) Compt. rend. LXIV, 177; Bull. soc. chim. [2] VII, 525; Dingl. pol. J. CLXXXV, 222.

Atmen und
Versilbern
des Glases.

J. v. Liebig (1) giebt zur Darstellung von Silberspiegeln die folgende, nach längerer Erfahrung als die zweckmäßigste erprobte Vorschrift. *A Silbermischung.* a) Silberlösung : 1 Th. geschmolzenes salpeters. Silber wird in 10 Th. Wasser gelöst. b) Lösung von salpeters. Ammoniak : man neutralisirt chlorfreie Salpetersäure mit kohlen. Ammoniak und verdünnt zum specif. Gewicht von 1,115; oder c) Lösung von schwefels. Ammoniak : 242 Grm. schwefels. Ammoniak werden in Wasser gelöst und zum Volum von 1200 CC. verdünnt (das specif. Gewicht dieser Lösung beträgt 1,105 bis 1,106); d) Chlorfreie Natronlauge vom specif. Gew. 1,050. Die Silbermischung *A* besteht aus 100 Vol. Ammoniaklösung b oder c, 140 Vol. Silberlösung a und 750 Vol. Natronlauge d. Bei Anwendung von schwefels. Ammoniak wird die Lösung c in die Silberlösung gegossen und die Natronlauge in kleinen Antheilen zugesetzt. Die trübe Mischung muß bis zur vollkommenen Klärung der Ruhe überlassen bleiben. — *B Reductionsflüssigkeit.* a) 50 Grm. krystall. weißer Zucker werden in Wasser zum dünnen Syrup gelöst, mit 3,1 Grm. Weinsäure eine Stunde im Sieden unterhalten und die Flüssigkeit auf 500 CC. verdünnt. b) 2,857 Grm. trockenes weins. Kupferoxyd werden mit Wasser übergossen, mit Natronlauge bis zur Auflösung versetzt und zum Volum von 500 CC. verdünnt. Die Reductionsflüssigkeit besteht aus 1 Vol. Zuckerlösung a, 1 Vol. Kupferlösung b, und 8 Vol. Wasser. — *C die Versilberungsflüssigkeit* wird durch Vermischen von 50 Vol. Silbermischung *A*, 10 Vol. Reductionsflüssigkeit *B* und 250 bis 300 Vol. Wasser erhalten. Die Silbermischung *A* wird zuerst mit dem Wasser verdünnt, hierauf die Reductionsflüssigkeit zugesetzt und die Kästen, in welche die Gläser vertical eingesetzt

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 257; Zeitschr. Chem. 1868, 284; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 286; Phil. Mag. [4] XXXV, 146.

oder solche für optische Zwecke horizontal (so daß sie den Flüssigkeitsspiegel berühren) eingelegt sind, damit gefüllt. Die Temperatur soll 20° bis 28° betragen. Die Menge des Silbers, die nach diesem Verfahren zur Herstellung eines vollkommenen Spiegels erforderlich ist, beträgt 3 bis 3,5 Grm. auf das Quadratmeter. Ohne den angegebenen Zusatz von Kupfersalz wird der Beleg löcherig und fleckig; mit mehr Kupfersalz setzt sich kein Silber am Glase ab. Worauf die Wirkung desselben beruht, ist nicht ermittelt.

F. Haberlandt (1) hat gefunden, daß sich die was-
serhaltende Kraft der Ackererde in der Wärme beträchtlich
verringert. — A. Cossa (2) untersuchte einige italienische
Bodenarten. Zur Bestimmung der löslichen Bestandtheile
der Ackererden hält Derselbe die Anwendung von mit
Kohlensäure gesättigtem Wasser für nothwendig.

Agri-
cultur-
chemie.
Bodenkunde.

A. Baudrimont (3) hat verschiedene Guanosorten
untersucht und über die Analyse der Dünger Bemerkungen
(4) mitgetheilt, welche nur Bekanntes enthalten.
W. Wicke (5) beobachtete in Guano krystallisirtes Stein-
salz und zweif.-kohlens. Ammoniak, letzteres in einer zu-
sammenhängenden krystallinischen Masse von 200 Grm.

Dünger und
Dünger-
wirkung.

Ch. de Freycinet (6) berichtete über die Einrichtungen,
welche gegenwärtig in London getroffen werden, um die

(1) Landw. Versuchsstat. VIII, 458. — (2) Ebendasselbst VIII, 54.
— (3) Compt. rend. LXV, 420; Bull. soc. chim. [2] VIII, 872; J. pharm.
[4] VI, 264; J. pr. Chem. CIII, 505; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 428;
Chem. Centr. 1868, 863. — (4) Compt. rend. LXIV, 1279; Bull. soc.
chim. [2] VIII, 808; J. pr. Chem. CIII, 256; Zeitschr. anal. Chem. VII,
891; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 155; Chem. Centr. 1868, 208. —
(5) Landw. Versuchsstat. VIII, 806. — (6) Ann. min. [6] XI, 69.

**Dünger und
Dünger-
wirkung.** durch Drainirung der Stadt erhaltene Kloakenflüssigkeit für den Ackerbau nutzbar zu machen (1). Letheby (2) untersuchte den Straßsenkoth von London.

P. P. Dehérain (3) hat über den Einfluß der Düngung mit Kalisalzen (schwefels. Kali) oder Mischungen von Kali- und Magnesiasalzen mit phosphors. Kalk und Guano auf die Production von Kern, Runkelrüben, Kartoffeln und Luzerne eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Nur in der Minderzahl derselben war der Ertrag, verglichen mit dem des nicht gedüngten Feldes, erhöht, meistens aber nicht genügend um die Kosten der Düngung zu decken. Dünger von complicirter Zusammensetzung schienen wirksamer zu sein als solche, die nur wenige Bestandtheile enthalten. Die mit Kalisalzen gedüngten Kartoffeln ergaben eine an Kali etwas reichere Asche als die nicht oder nur mit phosphors. Kalk und Guano gedüngten. Bei den Runkelrüben hatte die Düngung mit Kalisalzen sogar eine Verringerung des Kaligehaltes und meistens auch des Zuckergehaltes zur Folge. Dehérain schließt demnach aus Seinen (in dem nassen Jahre 1866 angestellten) Versuchen, bezüglich deren Einzelheiten wir auf die Abhandlung verweisen, daß zwischen dem Gehalt der Rüben und Kartoffeln an Kali einerseits und an Stärke oder Zucker andererseits keine Beziehung bestehe. Die mit Kalidünger producirten Kartoffeln zeigten sogar etwas (um 0,5 pC.) größere Neigung zum Faulen. Gleichwohl fand Dehérain in 100 Th. der Asche von :

(1) Nach Dumas (aus Bull. de la soc. d'encouragement, Sept. 1867, 609 in Bull. soc. chim. [2] IX, 251) beabsichtigt man zu Paris die täglich 100000 Cub.-Meter betragende Kloakenflüssigkeit mit schwefels. Thonerde zu fällen und den Niederschlag, der alle Phosphorsäure und $\frac{9}{10}$ der organischen Substanz enthält, als Dünger zu benutzen. — (2) Chem. News XV, 307; Bull. soc. chim. [2] VIII, 62. — (3) Compt. rend. LXV, 363, 971; Bull. soc. chim. [2] VIII, 8, 75; Chem. Centr. 1868, 98.

	gesunden	kranken Kartoffeln
KO	31,30 Th.	24,53 Th.
NaO	27,72 „	20,86 „

Dubrunfaut (1) findet, daß die zunehmende Zuckerarmuth der Runkelrüben in manchen Gegenden (Depart. du Nord) nicht von einem Mangel der Kalisalze im Boden, sondern vielmehr von einem Ueberschuß derselben in Folge zu reichlicher Düngung herrührt. Belege für diese Ansicht sind nicht gegeben.

Nach Velter (2) beruht die günstige Wirkung, welche das Kochsalz auf die Vegetation übt, auf der Bildung von salpeters. Natron. In kalkigem, an organischen Substanzen reichem Boden setzt sich nach Seiner Beobachtung Chlornatrium mit kohlens. Kalk unter Bildung von Chlorcalcium, welches in den Untergrund dringt, zu kohlens. Natron um, das von der Krume zurückgehalten wird, die Oxydation der organischen Materie und die Bildung von Salpetersäure beschleunigt und schließlich in salpeters. Natron übergeht (3).

J. Moser (4) berichtete über Fütterungsversuche mit Nahrungsmittel. Grünfütter von Sorghum saccharatum und von Mais; Fütterungsversuche; V. Hofmeister (5) über solche mit Wiesenheu und mit Nahrungswert verschiedener Futtern. gemischtem Futter beim Pferde. Auf beide Untersuchungen müssen wir verweisen. Hofmeister kam zu dem allgemeinen Resultat, daß das Pferd zwar Pflanzenfaser verdaut, aber in geringerem Grade als Wiederkäuer. Bei dem Schaf und dem Rind betrug die Menge der verdauten

(1) Ans Journal des fabricants de sucre VIII, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 233. — (2) Compt. rend. LV, 798; Bull. soc. chim. [2] IX, 401. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 871. — (4) Landw. Versuchstat. VIII, 93. — (5) Ebendaselbst VIII, 99.

Cellulose etwa 60 pC. der im Wiesenheu enthaltenen, beim Pferde nur 21 pC. Während ferner Schaf und Rind etwa 62 pC. der Gesamtnährstoffe des Heus ausnützen, nimmt das Pferd nur 46 pC. derselben auf; bei Schaf und Rind bewirkt die Heufütterung Zunahme des Stickstoffs im Körper, beim Pferde Stickstoffverlust. Hiernach erscheint (soweit aus einem 6tägigen Versuch geschlossen werden kann) die Fütterung mit Wiesenheu unzureichend für die Ernährung des Pferdes, was allerdings mit der gewöhnlichen Erfahrung nicht im Einklang steht. Für das voluminösere Hafer-Heu-Roggenstrohhäckselfutter besitzt das Pferd ein größeres Verdauungsvermögen; die Nährstoffe dieses Futters wurden durchschnittlich, mit Ausnahme der Pflanzenfaser, bis zu 65 pC. ausgenutzt. — Mit der stärkeren oder schwächeren Verdauung von Pflanzenfaser trat regelmäßige Vermehrung oder Verminderung der Hippursäure im Harn ein.

Conservirung
von
Nahrungs-
mitteln.

Zur Conservirung von Fleisch und anderen Nahrungsmitteln bringt Cirio dieselben, nach einem Bericht von F. Moigno (1), in ein luftdicht verschließbares, mit 2 Tubulaturen versehenes Gefäß, evacuirt dasselbe und läßt dann eine mit 2 bis 5 pC. salpeters. Kali versetzte Kochsalzlösung einfließen. Nach einem Contact von wenigen Minuten werden die Substanzen aus der Flüssigkeit genommen und an der Luft getrocknet, wonach sie vollkommen haltbar sein sollen (2). — A. Hill Hassal (3) trocknet das von Knochen, Fett und Sehnen befreite fein zerschnittene Fleisch in mäßiger, die Gerinnungstemperatur des Eiweißes nicht erreichender Wärme und verwandelt die zerreibliche

(1) Aus les Mondes XIII, 710 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 450. —

(2) Da die so conservirten Nahrungsmittel vor dem Genuß durch Einweichen in Wasser entzalsen werden, so erfahren sie eine zweimalige Auslaugung und können daher nicht, wie Moigno annimmt, der frischen Substanz gleichwerthig sein. — (3) Chem. News XIV, 326; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 448.

Substanz in Pulver („Fleischmehl“), das nach nochmaligem Trocknen vollkommen haltbar ist. Gemüse, Früchte u. a. lassen sich nach diesem Verfahren ebenfalls in der Form von Mehl conserviren.

Wittstein (1) machte Mittheilung über Fleischextract (2). — C. Thiel (3) empfahl die Bereitung von Fleischzwieback aus Mehl und dem kalt bereiteten wässerigen Auszug von magerem Ochsenfleisch. Bei einem Versuch, zu welchem 1,5 Kil. fein zerschnittenes Fleisch mit 3,5 Kil. Wasser unter Zusatz von 10 CC. wässriger schwefliger Säure ausgezogen und der (4,038 Kil. betragende) auf 55° erwärmte Auszug mit 6 Kil. Waizenmehl und 60 Grm. Kochsalz verarbeitet wurde, betrug das Gewicht der ausgebackenen Kuchen 7,116 Kil. In 100 Th. enthielt:

	das angewandte Waizenmehl	der Fleischzwieback
Wasser	14,22	19,25
Stickstoff	2,04	2,35
Aschenbestandtheile	0,55	1,42.

Nach Beobachtungen von Stellter (4) und von A. Vogel (5) ist die beim Melken zuerst erhaltene Kuhmilch an Fett ärmer als die später folgende. Vogel fand bei einigen Versuchen I in der zuerst gesammelten Portion (von 50 CC.); II in der zweiten (deren Volum nicht angegeben ist); III in der letzten (20 bis 30 CC.) den folgenden Procentgehalt an Butter:

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 206; Arch. Pharm. [2] CXXX, 212; N. Jahrb. Pharm. XXVII, 207. — (2) Wittstein findet, daß in Folge des spurweisen Chlornatriumgehalts im Fleischsaft alles Fleischextract (etwa 2 pC.) Chlornatrium enthalten muß. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 448. — (4) Aus Land- und Forstwirtschaftliche Zeitung der Provinz Preußen, II. Jahrgang, Nr. 51 von A. Vogel angeführt N. Repert. Pharm. XVI, 450. — (5) Aus Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissenschaften, mathematisch-physikalische Klasse 1867, I, Heft 2 in N. Repert. Pharm. XVI, 450.

	I	II	III
a)	1,81	3,54	10,54
b)	2,08	4,65	11,88
c) *)	4,87	15,70	18,79.

*) Von einer nur wenig Milch gebenden Mastkuh.

Vogel hat ferner, wie Lefort (1), in der Kuhmilch Harnstoff (im Liter etwa 0,07 Grm.) nachgewiesen, welcher bei der Coagulirung zum gröfseren Theil in die Molken übergeht, zum kleineren im Käsestoff zurückbleibt. — Al. Müller (2) veröffentlichte eine Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft.

Kaffee. J. C. Draper (3) besprach die Erkennung der Verfälschungen des Kaffee's. Gerösteter gemahlener Kaffee schwimmt lange Zeit auf kaltem Wasser, färbt dasselbe beim endlichen Untersinken nur gelb und quillt nicht erheblich; die Surrogate sinken sogleich unter, färben das Wasser braun und schwellen zu einer zusammenhängenden Masse an (4).

Malzextract. A. Vogel (5) fand in käuflichem Malzextract: Zucker 50 pC., Stickstoff 0,84 pC. (etwa 5 pC. Eiweifsstoffen entsprechend), Asche 1,5 pC. (mit 31 pC. Phosphorsäure) und 17 bis 18 pC. Wasser.

Zucker. Um die Mengen von krystallisirbarem Zucker und Melasse zu ermitteln, welche aus Rüben oder Rohrzucker erhalten werden können, bestimmt Dubrunfaut (6), indem Er von der Thatsache ausgeht, dafs Melasse von gleicher Herkunft beim Einkäschern Rückstände von nahezu gleichem Gehalt an kohlens. Salzen liefert, einerseits den

(1) Jahresber. f. 1866, 747. — (2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. V, 161, 165, 172, 184; VI, 3, 373, 376; VIII, 69, 395. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIV, 104; Zeitschr. anal. Chem. VII, 388. — (4) Draper bringt 1 CC. des zu prüfenden Kaffee's in eine mit Wasser gefüllte Probiröhre, an welche zur Messung des Sedimentes eine engere graduirte Röhre angelöthet ist. Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 813. — (5) N. Repert. Pharm. XVI, 417. — (6) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübensucker-industrie, Juni 1867, 340 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 231; Zeitschr. anal. Chem. VI, 469.

Zuckergehalt dieser Substanzen mittelst des Polarisationsapparates und andererseits den alkalimetrischen Werth der Asche durch Titrirung. Die Asche von 100 Grm. Melasse der französischen Rohzuckerfabriken sättigt z. B. durchschnittlich 7 Grm. Schwefelsäurehydrat, die Asche von 100 Grm. der Rübenzuckerraffinerie 6 Grm., die von 100 Grm. Melasse der Colonialzuckerraffinerie 1 Grm. Enthält nun die gewöhnliche Melasse einer Fabrik 50 pC. Zucker und entspricht ihre Asche 6 pC. Schwefelsäure, so werden bei der Verarbeitung eines Zuckers, von welchem 100 Grm. eingeeschert 1 Grm. Schwefelsäure sättigen, $\frac{50}{6}$ pC. unkrystallisirbar in der Melasse zurückbleiben. Bei Runkelrüben (1) wird in derselben Weise der Saft durch Polarisation und die Asche des Saftes durch einen alkalimetrischen Versuch geprüft. Durchschnittlich schwankt bei reifen Rüben der gewinnbare Zucker zwischen 55 und 85 pC. des Gesamtzuckers; zuweilen beträgt er jedoch nur 20 bis 4 pC., oder sinkt selbst *unter* Null, d. h. der Salzgehalt kann so groß sein, daß er nicht nur den in der Rübe vorhandenen, sondern auch noch den Zucker anderer besserer Rüben unkrystallisirbar macht. Dubrunfaut bezeichnet dieses, von Ihm schon seit längerer Zeit angewandte und im Wesentlichen auch schon bekannte Verfahren (2) als melassimetrische Methode. Eine in Zuckerfabriken üblich gewordene Modification derselben besteht darin, die Einäscherung unter Zusatz von Schwefelsäure auszuführen und die gebildeten schwefels. Salze zu wägen. Die Melasse des Rohzuckers giebt (bei 50 pC. Zuckergehalt) 12 bis 13 pC., die der Rübenzuckerraffinerie 11 bis 12 pC. schwefels. Salze. Von einem Zucker, welcher 93 pC. Rohrzucker enthält und 3 pC. schwefels. Asche giebt, wird demnach eine Ausbeute von 81 pC. Raffinade zu erwarten sein, etwa 12 pC. gehen in die Melasse über.

(1) Aus Journal des fabricants de sucre VIII, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 283. — (2) Vgl. Handwörterbuch der Chemie IX, 1158.

Zucker.

Nach Payen (1) wird die Krystallisation des Rohrzuckers hauptsächlich durch den Gehalt des Syrups an Chlornatrium, in geringerem Grade auch durch Chlorkalium gehindert, während salpeters. Kali ohne Einfluß ist (die kohlen. Salze erwähnt Derselbe nicht). Er empfiehlt daher, den Chlorgehalt und das Chlornatrium zu bestimmen und zu diesem Zweck die Substanz bei niedriger Temperatur zu verkohlen, auszulaugen und die Kohle einzuäschern. Die ausgelaugten Salze und die Asche sind gesondert zu untersuchen. — Grouven (2) verdampft zur Bestimmung des Chlorgehaltes der Rüben 25 CC. des Saftes (dessen spec. Gew. bekannt ist) mit etwa 4 Grm. Sand und 3 Grm. Eisenoxyd (beide chlorfrei und vorher ausgeglüht) im Dampfbad, äschert die Mischung in einer schwach rothglühenden Muffel ein (die Gewichtszunahme des Schälchens mit Sand und Eisenoxyd soll die Aschenmenge repräsentiren) und fällt den mit salpetersäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug mit salpeters. Silber. Nach Grouven's Bestimmungen ist der Chlorgehalt der Rüben je nach der Düngung sehr wechselnd; er betrug bei der Düngung mit Superphosphat 0,259 pC., mit Stafsfurter Abraumsalz 0,695 pC., mit Salmiak 0,814 pC.

Für die Extraction, die Conservirung und die Bearbeitung des Rübensaftes ist eine Reihe von (patentirten) theilweise nicht neuen Verfahrungsweisen beschrieben worden. — Nach Champonnois (3) soll ein reinerer Saft erhalten werden, wenn man die Rüben nicht mit reinem Wasser, sondern mit verdünntem Syrup von der Zuckerkrystallisation auszieht; die Salze und Eiweißstoffe bleiben dann zum größten Theil im Mark zurück. B. de Massy (4) setzt

(1) Compt. rend. LXV, 692; Instit. 1867, 358; Chem. Centr. 1868, 813. — (2) Aus Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1867, 9 in Zeitschr. Chem. 1867, 668. — (3) Compt. rend. LXV, 1035; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 345. — (4) Aus Annales du génie civil 1867 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 137.

dem Rübenmark vor dem Pressen Kalkhydrat zu, um einen zuckerreicheren, weniger veränderlichen und leichter zu scheidenden Saft zu erhalten. Dasselbe Verfahren haben auch du Rieux und Rottger (1) angegeben. Junemann, du Rieux und Rottger (2) schlagen ferner vor, den ausgepressten Saft ohne vorläufige Scheidung und Klärung direct mit Strontianhydrat zu fällen. Die ausgepresste und gut getrocknete Verbindung ist bei Abschluss von Kohlensäure haltbar. L. Pierre und R. de Massy (3) fällen den in gewöhnlicher Weise geschiedenen und geklärten Saft in der Siedehitze mit Aetzbaryt (wozu etwa 60 pC. vom Gewicht des Zuckers erforderlich sind) und zersetzen den ausgewaschenen, getrockneten, in 4 Th. Wasser suspendirten Zuckerbaryt durch Behandeln mit Kohlensäure unter 0,5 Atmosphären Druck. — E. Rousseau (4) bewirkt nach einer vorliegenden kurzen Mittheilung die Scheidung des Rübensaftes jetzt (5) in der Weise, daß der siedende Saft zuerst mit Gyps und die geklärte Flüssigkeit hierauf mit einer (durch Behandlung der geringhaltigen Nachproducte mit Kalk erhaltenen) Lösung von Zuckerkalk versetzt wird. Der Kalk soll wie gewöhnlich abgeschieden werden. Périer, Possoz und Cail (6) versetzen den zu conservirenden Saft nach der Scheidung mit 1 bis 2 pC. Kalk. Ein Zusatz von 5 bis 15 pC. Alkohol oder von einigen Tausendtheilen flüchtiger Kohlenwasserstoffe soll dieselbe Wirkung haben.

Nach E. Sostmann (7) ist schwefels. Kalk reichlicher in Zuckerlösungen als in reinem Wasser löslich, und zwar

(1) Aus Annales du génie civil 1867 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 137. — (2) Bull. soc. chim. [2] VIII, 139. — (3) Aus Zeitschr. für die Rübenzuckerindustrie 1867, 85 in Zeitschr. Chem. 1867, 667. — (4) Aus Annales du génie civil 1867, Février, 128 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 138; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 361. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 918. — (6) Bull. soc. chim. [2] VIII, 461. — (7) Aus Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie 1866, 652 in Zeitschr. Chem. 1867, 61; Bull. soc. chim. [2] VIII, 876.

Zucker. bei längerem Contact und mit zunehmender Temperatur und Concentration des Syrups in steigender Menge. Durch anhaltendes Kochen eines solchen gypshaltigen Zuckersyrups wird der gelöste Gyps theilweise wieder abgeschieden und vom Schaum aufgenommen. — Derselbe (1) empfiehlt das Paraffin (an der Stelle von Butter oder Oel) zur Verhinderung des Schäumens beim Sieden des Saftes.

L. Walkhoff (2) hat über die Zuckergewinnung aus Melasse durch Dialyse nach Dubrunfaut's Verfahren (3) (welches als Osmogène bezeichnet wird) berichtet. Die Zusammensetzung der bei einer Operation erhaltenen Producte (über deren Menge Nichts angegeben ist) zeigt die folgende Tabelle.

		Kali- u.		Fremde organ.		
	Zucker	Natronsalze	Kalksalze	Substanzen	Wasser	Se.
Rohe Melasse	43,5	9,6	0,81	18,94	27,14	100
Osmogirte Melasse	25,25	4,72	0,48	10,65	58,90	100
Dialysirte Salzlösung	2,08	2,67	0,08	3,72	91,45	100

Auf 1200 Pfd. Melasse sollen etwa 4800 Pfd. Wasser verbraucht werden und der in das Salzwasser übergelassene Zucker 4 pC. der Gesamtmenge betragen. Aus der verdampften gereinigten Melasse werden etwa 15 pC. des ursprünglichen Zuckergehaltes krystallisirt erhalten. Versuche, die Walkhoff (4) in kleinerem Mafsstabe über die Grundlage dieses Verfahrens ausführte, ergaben, daß die Dialyse der Salze und der fremden organischen Substanzen bei höheren Temperaturen viel energischer erfolgt. Von einer in 1000 Th. aus

Wasser	Zucker	Fremden organ. Substanzen	Salzen
180,0	545,0	163,4	111,6 Th.

(1) Aus Zeitschr. des Vereins für die Rübensuckerindustrie 1866, 547 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 66; Bull. soc. chim. [2] VII, 532. —

(2) Aus Dessen Schrift: der praktische Rübensuckerfabrikant, Braunschweig 1867 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 149 nebst Abbildung des Dialysirapparates. — (3) Jahresber. f. 1855, 890; f. 1866, 74. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 44; Bull. soc. chim. [2] IX, 254.

bestehenden Melasse blieben nach vierstündiger Dialyse bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Mengen von je 100 Th. der einzelnen Substanzen zurück :

	Zucker	Fremde organ. Substanzen	Salze
bei 16 bis 18°	90	87,5	82,1
" 38 " 40°	79,3	72,7	66,3
" 44 " 46°	76	71,6	61,8
" 60 " 62°	70	48	53.

Während demnach die ursprüngliche Melasse auf 1 Th. Salze 4,87 Th. Zucker enthielt, blieben auf 1 Th. Salz nach der Dialyse an Zucker :

bei 16 bis 18°	38 bis 40°	44 bis 60°	60 bis 62°
5,6	5,8	6,0	6,4 Th.

Bei längerer Dauer der Dialyse und gleichbleibender Temperatur geht auch eine verhältnismässig große Menge des Zuckers in das Wasser über. — Verschiedene Sorten Pergamentpapier (welches als dialytische Wand dient) gaben ferner ganz abweichende Resultate.

Landolt (1) untersuchte eine größere Zahl deutscher Rübenroh Zucker und Syrupe; E. Monier (2) Rüben- und Colonialroh Zucker. Der letztere ist durch seinen bedeutenden (2 bis 5 pC. betragenden) Gehalt an unkrystallisirbarem Zucker und durch den viel schwächeren an Salzen von dem Rübenroh Zucker verschieden.

C. Stammer (3) untersuchte die Einwirkung der Salzsäure auf Knochenkohle und die Steigerung des Entfärbungsvermögens der Kohle durch Behandlung mit sehr verdünnter Säure. Nach Heidepriem (4) lässt sich der Gypsgehalt der Knochenkohle durch Salzsäure nicht vollständig entziehen; nur durch Kochen der gepulverten Kohle mit kohlens. Natron wird alle Schwefelsäure in Lösung erhalten. Auch F. Stolba (5) hat über die Prüfung der

Knochen-
kohle.

(1) In der S. 872 angeführten Schrift. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 326. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 64. — (4) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1866, 652 in Zeitschr. Chem. 1867, 61. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 47; J. pr. Chem. CI, 146.

Knochenkohle Mittheilung gemacht. H. Schulz (1) analysirte verschiedene Knochenkohle (2).

Gährung
verschiedener
Fruchtsäfte.

J. Boussingault (3) hat die Producte der Gährung zuckeriger Fruchtsäfte zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, zu welcher Er durch die Beobachtung veranlaßt wurde, daß bei der Destillation von vergohrenem Kirschen- und Zwetschensaft der Alkoholgehalt des Productes immer nur ein Bruchtheil derjenigen Menge ist, welche dem Zuckergehalt der der Gährung unterworfenen Substanzen entsprechen mußte. Ueber den Grund dieser Erscheinung suchte Er durch vergleichende Bestimmung des Zuckergehaltes der Frucht und des Gehaltes an Zucker und Alkohol im Gährungsproducte Aufschluß zu gewinnen. — In der folgenden Zusammenstellung einiger Seiner Resultate ist (soweit Boussingault darüber Angaben macht) unter Zucker mit a) derjenige bezeichnet, welcher weins. Kupferoxydkali direct reducirte; mit b) derjenige, der durch Erhitzen mit Säure gebildet wurde. Die Menge des Alkohols, welche der bei der Gährung verschwundenen Glucose entspricht, ist unter „berechnet“ beigesetzt, die Menge der Säure durch ihr Aequivalent an Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) ausgedrückt (4). Sämmtliche Gewichtsmengen sind in Grm. gegeben.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 314. — (2) R. Brimmeyr (Dingl. pol. J. CLXXXIV, 515) kommt durch einige Versuche über das Verhalten der Knochenkohle zu wässerigen Lösungen von Jod, übermangans. Kali und Fuchsin zu dem Schluß, daß das Absorptionsvermögen der ersteren für lösliche Substanzen nicht von ihrer Structur, sondern von ihrem Gehalt an reinem Kohlenstoff abhängig, und daß es auf diesen bezogen für verschiedene Substanzen wahrscheinlich gleich ist. Nichtsdestoweniger soll die mit einer Substanz gesättigte Kohle ihr Absorptionsvermögen für andere Substanzen bewahren (dasselbe müßte hiernach fast unbegrenzt sein). Die Knochenkohle wirke um so rascher, je weniger ihre Structur durch Behandeln mit Säuren oder durch Zerkleinern verändert worden sei. — (3) Ann. chim. phys. [4] VIII, 210 (1866); XI, 484. — (4) Boussingault bestimmte noch die kleinen Mengen von Ammoniak, die sich vor und nach der Gährung fanden.

Material und Product der Gährung *)			Glucose	Alkohol		Säure
				Gefunden	Berechnet	
<i>Trauben.</i>						
I	Most mit Trester	13,5 Lit.	2472,22	—	—	94,23
	Wein	12,06 Lit.	47,50	1'18,5	1239,3	101,43
				= 90 pC.		
II	Most ohne Trester	2 Lit.	446,94	—	—	7,06
	Wein	1,983 Lit.	15,31	201,26	220,61	8,36
				= 91 pC.		
<i>Äpfel.</i>						
III	Most	19037 Grm.	1836,28	—	—	77,48
	Wein	17077 Grm.	185,05	781,23	869,50	71,44
				= 89,8 pC.		
IV	Most mit 72 CC. Hefe	2,072 Lit.	201,16	—	—	8,14
	Wein	1,810 Lit.	5,66	86,30	99,9	6,86
				= 86 pC.		
<i>Kirschen.</i>						
V	Kirschenmark **)					
	ohne Kerne	11,5 Lit.	3124,09	—	—	78,55
	Nach der Gährung	10,694 Lit.	1199,12	902,40	983,80	75,29
				= 92 pC.		
VI	Kirschen mit Kernen	8520 Grm.	1349,23	—	—	26,0
	Nach der Gährung	8117 Grm.	475,20	394,14	446,72	36,98
				= 88 pC.		
<i>Mirabellen ***).</i>						
VII	Mark ohne Kerne	2419,8 Grm.	a) 225,79 b) 193,07	} 429,03	—	19,21
	Nach der Gährung	2251,5 Grm.	a) 47,86 b) 31,00			
			} 78,86		187,93	178,97
					= 76 pC.	
<i>Zwetschen ***).</i>						
VIII	Mark ohne Kerne	6689,6 Grm.	a) 504,5 b) 318,1	} 822,6	—	47,01
	Nach der Gährung	6220,5 Grm.	a) 42,20 b) 23,89			
			} 66,09		351,85	387,11
					= 91 pC.	
<i>Zwetschensaft.</i>						
IX	Vor der Gährung	854,40 Grm.	a) 61,31 b) 45,90	} 107,21	—	6,22
	Nach der Gährung	808,26 Grm.	a) 4,69 b) 3,58			
			} 8,27		47,64	50,57
					= 94 pC.	

*) Die Gährung währte bei I vom 18. Oct. bis 5. Nov. 1864; II v. 15. Sept. bis 16. Oct. 1865; III v. 27. Sept. bis 29. Oct. 1864; IV v. 23. Oct. bis 7. Nov. 1864; V v. 26. Juni bis 8. Aug. 1865; VI v. 26. Juni bis 15. Aug. 1865; VII v. 25. Aug. bis 13. Sept. 1866. Sie fand statt bei I u. III in einem weiten, mit feiner Leinwand bedeckten Gefäße; bei IV, V, VI in Gefäßen mit enger bedeckter Oeffnung; bei II, VII, VIII, IX in einer

Gährung verkorkten Flasche mit eingestauter Gasleitungsröhre, die unter Quecksilber tauchte. ⁶⁶⁷ In der Zahl für Glucose ist die nicht gährungsfähige süße Substanz inbegriffen (s. unten); ^V kleine schwarze Süßkirschen (marises); ^{VI} gewöhnliche schwarze Kirschen. — ⁶⁶⁸ Bei der Gährung der Mirabellen und Zwetschen schied sich am Boden des Gefäßes eine pulverige weiße, dem Iaulin ähnliche Substanz ab; die gebildete Hefe blieb im Fruchtsaft eingeschlossen.

Von 100 Th. Glucose und anderem Zucker, welche in dem frischen Saft enthalten waren, blieben unzersetzt bei der Gährung :

der Trauben	Aepfel	Zwetschen	Mirabellen	Kirschen
1,9 bis 3,4	2,8 bis 16,7	7,7 bis 8	5,9 bis 18	35,2 bis 38,4 Th.

In einem Liter des vergohrenen Saftes fanden sich noch folgende Mengen von Zucker oder zuckerartigen Substanzen :

im Wein	Cider	Zwetschen-	Mirabellen-	Kirschenwein
4 bis 8	4 bis 8	6 bis 7	12 bis 19	40 bis 46 Grm.

Boussingault vermuthet, daß der Zuckergehalt des Weins und Ciders in Folge der langsamen Gährung allmählig verschwinde, wiewohl sich derselbe nach 1 bis 2 jähriger Aufbewahrung der Proben nur unerheblich verringert hatte. — Während die Trauben nur Glucose, die Aepfel neben Glucose zuweilen auch einen invertirbaren Zucker (Rohrzucker?) enthalten, finden sich im Fleisch der Steinfrüchte noch andere nicht gährungsfähige Substanzen. Die Kirschen enthalten neben Glucose eine beträchtliche Menge eines krystallisirbaren festen Körpers, welcher weins. Kupferoxydkali reducirt, aber auch nach der Behandlung mit Säuren durch Hefe nicht in Gährung versetzt wird und sich daher in dem vergohrenen Saft wieder findet (vgl. S. 741). In Zwetschen und Mirabellen findet sich eine Substanz (Gummi?), die erst durch Behandlung mit Säuren in gährungsfähige Glucose (Galactose?) übergeht, diese Umwandlung aber auch während der Gährung des Saftes zu erfahren scheint, da sie bei derselben wenigstens zum Theil verschwindet. Hieraus folgt, daß die Bestimmung der Glucose mittelst weins. Kupferoxydkali vor der Gährung zu ganz irrigen Schlüssen in Bezug auf den zu erwartenden Alkoholgehalt führen kann, wenn nicht vorläufig festgestellt wurde, daß die direct reducirende Substanz wirklich gäh-

rungsfähiger Zucker und die nach der Behandlung mit Säuren reducirende Rohrzucker oder ein Körper von analogem Verhalten ist. — Der Säuregehalt des Weines ist größer als der des Mostes, mag die Gährung bei Zutritt oder Abschlufs der Luft stattgefunden haben; bei den übrigen Früchten verringert sich bei Luftabschlufs die Menge der Säure. Der Alkoholgehalt des Gährungsproductes ist, wohl in Folge von Verdunstung, in allen Fällen geringer als der aus der verschwundenen Glucose berechnete; ein weiterer Verlust (etwa 10 pC. des gebildeten Alkohols betragend) findet bei der Destillation des Kirschen- und Zwetschenbranntweins statt (1). — Schwarze Kirschen und die als *merises* bezeichnete Spielart derselben enthalten im Fruchtfleisch die zur Bildung der Blausäure erforderlichen Substanzen und geben daher blausäurehaltigen Most und ein ebensolches Gährungsproduct, auch wenn die Kerne vorläufig entfernt worden sind. Zwetschen und Mirabellen geben dagegen immer (wenn nicht *zerstofsene* Kerne zugesetzt werden) ein blausäurefreies Destillat. Im Liter Kirschbranntwein fand Boussingault 0,120 bis 0,183 Grm. Blausäure.

Gut conservirten Saft der *Agave americana* vom spec. Gew. 1,046 bei 15°,2 fand J. Boussingault (2) in 1000 Th. bestehend aus :

Levulose .	26,45	Eiweifs . . .	10,18
Rohrzucker	61,71	Ammoniak . .	0,06
Äpfelsäure	8,53	Unorg. Substanzen	6,21
Gummi .	5,45	Wasser . . .	886,46 Th.

Das aus dem eingedickten, mit Wasser wieder annähernd zur ursprünglichen Concentration verdünnten Saft durch Zusatz von Bierhefe erhaltene Gährungsproduct (*pulque*) enthielt im Liter 35,4 Grm. Alkohol, an organischen

(1) In Folge des von den Brennern eingehaltenen Verfahrens, den Helm erst aufzusetzen, wenn das Aufschäumen des Blaseninhalts beim Erwärmen beendet ist. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 447.

Säuren das Aequivalent von 1,66 Grm. Schwefelsäurehydrat und 0,04 Grm. Ammoniak, aber keinen Zucker mehr. Es war trüb und besaß einen schwach weinigen, aber nicht den unangenehmen, dem *Pulque fuerte* (1) eigenthümlichen Geruch, welcher sich darin erst nach längerem Stehen über der reichlich abgeschiedenen Hefe entwickelte.

Wein.

A. Dupré (2) hat durch einige Versuche gezeigt, daß der in südlichen Ländern übliche Zusatz von gebranntem Gyps bei der Gährung des Traubenmostes zwar, wenn er erheblich ist, einen etwas concentrirteren Wein liefern kann, sofern der schwefels. Kalk etwa den vierten Theil seines Gewichtes an Wasser bindet, daß aber dieser Vortheil wieder aufgewogen wird durch den Verlust des Weins, der im Gyps zurückbleibt und etwa dem Gewicht desselben gleichkommt. — Ueber die Umsetzung des schwefels. Kalks mit dem weins. Kali, die Dupré ebenfalls bespricht, liegen bereits eingehendere Untersuchungen vor (3).

Bier.

Wie der Wein (4), so wird auch das Bier durch etwa halbstündiges Erhitzen auf 47° bis 53° für längere Zeit haltbar. Habich (5) hat über das dabei einzuhaltende Verfahren berichtet.

J. C. Leuchs (6) machte einige Angaben über das Verhalten des wässerigen Hopfenauszugs, insbesondere darüber, daß derselbe den bitteren Geschmack durch Einwirkung von Reductionsmitteln (schweflige Säure, Aldehyd, Ameisensäure, in Essigsäure übergehenden Alkohol) verliert.

Essig.

Aus Zuckerrüben wird nach einer vorliegenden Mittheilung (7) gegenwärtig Essig in folgender Weise dargestellt. Der frisch ausgepresste, bis zum spec. Gew. von

(1) Jahresber. f. 1866, 886. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 403. — (3) Jahresber. f. 1865, 829. — (4) Jahresber. f. 1865, 827. — (5) Aus der Bierbrauer 1867, Nr. 6 in Chem. Centr. 1868, 415. — (6) J. pr. Chem. CI, 187. — (7) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1866, 497 in Chem. Centr. 1867, 79.

1,025 verdünnte Saft wird aufgeköcht, nach der Abkühlung auf 16° mit $\frac{1}{2}$ Volumprocent Hefe der Gährung überlassen und das vergohrene Product nach und nach in den geschlossenen Gährungsbottich eingetragen, der mit Röhren zum Füllen, zum Einblasen von Luft und zum Einleiten von Dampf, sowie mit einem Ventil zum Austritt der Luft versehen ist. Beim Beginn wird derselbe mit einer gewissen Menge von fertigem Essig und einem gleichen Volum des vergohrenen Saftes nebst etwas Hefe beschickt und nun Luft eingeblasen, welche von unten eintritt und durch siebartige falsche Böden in der ganzen Flüssigkeit vertheilt wird. Die Säuerung des Alkohols ist in wenigen Tagen vollständig, wenn die Temperatur der Mischung durch zeitweiliges Einleiten von Dampf zwischen 21° und 27° erhalten bleibt. Es wird nun neuer Saft zugegeben und in gleicher Weise bis zur Füllung des Bottichs fortgeführt. Von dem fertigen Essig werden dann nur je $\frac{2}{5}$ entleert und durch vergohrenen Saft ersetzt. — Um Verlusten bei der Schnellessigfabrikation zu begegnen, schlägt Artus (1) vor, in den oberen Theil des Essigbildners eine Lage von platinirter Kohle so einzuschließen, daß sie von dem Essiggut nicht direct benetzt wird.

E. T. Chapman (2) hat durch einige Versuche bestätigt, daß bei der Behandlung harter Wasser mit Kalhydrat auch ein erheblicher ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ der ganzen Menge betragender) Theil der vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Materie gefällt wird. F. Braun (3) hat den Vorschlag gemacht, die Salze des Meerwassers durch successive Fällung, bezw. Behandlung mit schwefels. Quecksilberoxydul, kohlens. Baryt, metaantimons. Kali und Kieselfluorwasserstoff abzuscheiden, um dasselbe trinkbar

Wasser.

(1) Aus dessen Vierteljahresschrift für practische Chemie in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 158; Bull. soc. chim. [2] IX, 265. — (2) Laboratory I, 280. — (3) Chem. Centr. 1867, 241.

zu machen. Die Abscheidung der organischen Materie erscheint ihm unwesentlich.

Brenn-
stoffe.
Torf.

A. Vogel (1) hat in Torfwasser einen Gehalt an Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich auch Buttersäure nachgewiesen und vermuthet, daß die saure Reaction des Torfes von diesen Säuren herrührt; fruchtbarer Boden reagirt nach ihm in der Regel schwach alkalisch.

Steinkohlen.

G. Hinrichs (2) besprach die Untersuchung der Steinkohlen und die Bestimmung ihres Werthes. Der Gehalt derselben an flüchtigen Substanzen läßt sich nach ihm genau bestimmen, indem man 1 oder 2 Grm. der nicht getrockneten Kohle $3\frac{1}{2}$ Minuten über einer Bunsen'schen Flamme und hierauf, ohne vorher erkalten zu lassen, über Gebläsefeuer erhitzt.

E. Stieren (3) untersuchte Steinkohlen aus dem Alleghany-Thale, Ch. Mène (4) eine größere Zahl Steinkohlen aus dem Königreich Preussen. Grundmann (5) machte weitere Mittheilung (6) über die Verwitterung der Steinkohlen. Im frischen Zustande sogleich getrocknete Kohle verändert sich in trockenen Räumen fast nicht.

Leucht-
stoffe.
Fette Säuren.

Nach de Milly (7) läßt sich bei der Darstellung der fetten Säuren durch schwefelsaure Verseifung die Destil-

(1) Aus Sitzungsberichte der bayerischen Academie der Wissenschaften 1866, II in N. Repert. Pharm. XVI, 161. — (2) Aus American Journal of Mining in Chem. News XVIII, 58. — (3) Vierteljahrsschr. pract. Pharm. XVI, 377. — (4) Compt. rend. LXV, 807. — (5) Aus Zeitschrift des Hannöverschen Architekten- und Ingenieur-Vereins 1867, 57 in Chem. Centr. 1867, 528. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1863, 775. — (7) Aus Bull. de la société d'encouragement, Septemb. 1867, 349 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 462.

lation umgehen, wenn der Contact nur kurze Zeit währt. Fette Säuren.
 Nach Seinen Angaben soll der auf 120° erhitzte Talg in einem gußeisernen Gefäß mit 6 pC. concentr. Schwefelsäure gemischt und die Mischung nach längstens 3 Minuten in kochendes Wasser gegossen werden. Die Säuren scheiden sich dann zwar als stark gefärbte Schichte ab, liefern aber, da die färbenden Substanzen in der flüssigen Säure löslich sind, durch kaltes und warmes Pressen ein vollkommen farbloses festes Product. 100 Th. Talg geben so 52 Th. fester Säure vom Schmelzp. 54° und aus der gefärbten flüssigen Säure durch Destillation noch 9 bis 10 pC. — Um der massenhaften Production von Oelsäure bei der üblichen Stearinsäurefabrikation überhoben zu sein, schlägt Bourgougnon (1) vor, den Talg oder andere feste Fette in ihrem Gewicht Wasser zu schmelzen, mit $\frac{1}{10}$ Ammoniak einige Zeit zu erwärmen, bis vollständige Vertheilung in Form einer Emulsion stattgefunden hat und nun durch stärkeres Erhitzen Ammoniak und Wasser zu verdunsten. Die Fette sollen hierbei in einem modificirten Zustand zurückbleiben und durch Pressen vollständig vom Oelöin befreit werden können. — Paraf und Javal (2) zersetzen die bei der Stearinsäurefabrikation gewonnene Oelsäure und flüssige Fette überhaupt zur Gewinnung fester Fettsäuren durch starkes Erhitzen mit dem 2 bis 3fachen Gewicht Kali- oder Natronhydrat bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung. Die aus palmitins., essigs. und freiem Alkali bestehende Schmelze wird mit wenig Wasser behandelt, um das (in der Lauge unlösliche) palmitins. Salz zu isoliren, das durch Auflösen und Aussalzen mit Chlornatrium gereinigt und mit einer Säure zerlegt wird. In der Mutterlauge bleibt essigs. Natron zurück. Das (nicht ganz neue) Verfahren wurde patentirt. — H. Vohl (3) schlägt vor, die im Seifenwasser

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 461. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 582. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXV, 465; Bull. soc. chim. [2] IX, 170.

und ähnlichen Abfällen enthaltenen Fettsäuren — durch Fällen mit Chlorcalcium, Pressen des Niederschlags, Zersetzen mittelst Salzsäure unter Zuleitung von Wasserdampf, Entfärben der gewaschenen fetten Säuren mit chroms. Kali und Schwefelsäure — zu gewinnen, durch Erhitzen zu entwässern und die festen Säuren in der Kälte auskristallisiren zu lassen. Die bei der Leimsiederei erhaltene Kalkseife („Leimfett“) kann ebenso behandelt werden. — Guérard-Deslauriers (1) beschrieb einen Apparat (Lucimeter) zur Bestimmung des Leuchtwerthes der Brennöle.

Kohlen-
wasserstoffe
zur Beleuch-
tung.

H. Vohl (2) berichtete über die Destillationsproducte eines schweren friesländischen Stichtorfs und machte allgemeinere Angaben über die Destillation des Torfes.

B. Silliman (3) machte Mittheilung über die Ausbeute an leichten und schweren Oelen, welche durch Destillation aus Petroleum (sogen. Oberflächenöl) von Santa Barbara County (Californien) erhalten werden. A. Ott (4) beschrieb einen von Lugo construirten patentirten Apparat für die Destillation des Petroleums, in welchem die Erwärmung durch überhitzten Dampf bewerkstelligt wird und die Dämpfe mittelst eines Luftstroms in den Kühler getrieben werden. Durch Zusatz von wenig Salmiak vor der Destillation werden die Oele schillernd. S. F. Pekham (5) beschrieb einen Apparat, in welchem die Destillation kleiner Mengen von Petroleum, Steinkohlen, Schiefern u. a. zum Zweck der technischen Prüfung unter gewöhnlichem oder stärkerem Druck ausgeführt werden kann. Um die schweren Kohlenwasserstoffe des Petroleums, oder verschiedenen Theers in leichtere umzuwandeln, destillirt J. Young (6) dieselben

(1) Aus Armengaud's génie industriel, Juni 1867, 335 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 110. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 321; Chem. Centr. 1867, 456. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 242. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXV, 195. — (5) Chem. News XVI, 199; Sill. Am. J. [2] XLIV, 230. — (6) Aus Armengaud's génie industriel, Novemb. 1866, 278 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 151.

aus starken Dampfkesseln unter einem Druck von etwa 2 Atmosphären.

Nach Hager (1) enthält der Petroleumäther (Siedep. 50 bis 80°) erhebliche Mengen, das käufliche Benzol Spuren von Schwefelkohlenstoff. Das Brennpetroleum ist frei davon. — A. Ott (2) beschrieb das als Schmiermittel benutzte sogen. Vulkanöl (natürliches Petroleum, von dem leichter flüchtigen Antheil durch Destillation befreit und durch Kohle entfärbt); Bizarre und Labarre (3) einen Apparat zur gefahrlosen Aufbewahrung des Petroleums.

H. Hirzel wendet zur Gewinnung von Leuchtgas die Leuchtgas. bei der Destillation des Petroleums bleibenden schwerflüchtigen Rückstände an. Nach einem von Schilling (4) über dieses patentirte Verfahren gegebenen Bericht wird das Material durch ein Pumpwerk in den hinteren Theil einer eisernen Gasretorte (von 5½ Fuß Länge und 6 Zoll Weite) gepreßt und das entwickelte Gas in einen 7 Fuß langen und 12 Zoll weiten, mit Ziegelstücken gefüllten Condensator aus Eisenblech geleitet, aus welchem die condensirten Producte wieder in die Retorte zurückfließen, das Gas aber, ohne daß irgend eine weitere Reinigung erforderlich wäre, in den Gasometer tritt. Die Ausbeute an Gas betrug bei Versuchen von Schilling aus einem Zolcentner Rohmaterial (z. Th. von pennsylvanischem, z. Th. von galizischem Steinöl stammend) bei Torfföderung 1135 engl. Cubikfusse; der stündliche Gasverbrauch in einem Brenner 1,24 engl. Cubf. Die Leuchtkraft desselben war die 3,68fache des Münchener Steinkohlengases. — Die Leichtigkeit und Einfachheit und in Folge der Reinheit des Gases auch die Reinlichkeit der Darstellung haben diesem Verfahren schnell eine große Verbreitung ver-

(1) Aus pharmac. Centralhalle 1866, 393 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 165; Bull. soc. chim. [2] VII, 527. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 171. — (3) Ann. mines [6] XI, 185. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 485.

Leuchtgas. schafft. Nach Kolbe (1) soll das Gas hauptsächlich aus Acetylen bestehen. F. Reim (2) fand dagegen ein solches aus schwarzen Rückständen von ostgalizischem Petroleum von Hirzel selbst dargestelltes Gas vom spec. Gew. 0,7 bis 0,8 in 100 Vol. zusammengesetzt aus : 17,3 Vol. schweren Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich Aethylen), 58,3 Vol. Sumpfgas, 24 Vol. Wasserstoff und 0,4 Vol. Schwefelwasserstoff. Die Leuchtkraft desselben war die dreifache des gewöhnlichen Steinkohlengases. In gleichen Zeiten lieferten gleiche Lichtmengen :

1 Vol. Steinkohlengas $\frac{1}{3}$ Vol. Petroleumgas		
unter Verbrauch von Luft	5,8 Vol.	2,9 Vol.
und Bildung von Kohlensäure	0,57 "	0,31 "
" " " Wasserdampf	1,36 "	0,58 "

Nach Hirzel (3), welcher gegen die Richtigkeit dieser Angaben Zweifel erhebt, ist aber die Leuchtkraft des aus guten dunkelgrünen pennsylvanischen Rückständen dargestellten Gases mindestens die 4fache, meistens die 5fache des gewöhnlichen Steinkohlengases.

Nach L. Ramdohr (4) kann die bei der Verarbeitung des Braunkohlentheers erhaltene, als Kreosotnatron bekannte schwarzgefärbte dickliche Auflösung von Carbonsäure und anderen Substanzen in Natronlauge durch trockene Destillation für die Darstellung von Leuchtgas nutzbar gemacht werden. 100 Pfd. Kreosotnatron gaben bei einem Versuch 450 Cubikfuß Gas von der doppelten Leuchtkraft des gewöhnlichen Steinkohlengases. In der Retorte bleibt ein Gemenge von Kohle und kohlens. Natron zurück.

(1) In Seiner Schrift : das neue chemische Laboratorium der Universität Leipzig, 1868, 21. — (2) Wien. acad. Anzeiger 1867, 155; Wien. acad. Ber. LVIII (2. Abth.), 87; J. pr. Chem. CII, 59; Chem. Centr. 1868, 542; Instit. 1867, 415. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 617; Chem. Centr. 1868, 542. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 61; ausführlicher und mit Beschreibung der für die Gasgewinnung zweckmäßigen Einrichtungen und des Betriebes Arch. Pharm. [2] CXXXII, 53 und 61.

F. H. W. Ilgen (1) beschrieb die Darstellung von Leuchtgas aus getrockneten Weintrestern (100 Pfd. gaben bei Dunkelrothglühhitze 550 Cubikfuß Gas). Die in der Retorte bleibende Kohle ist nach dem Auslaugen mit Wasser und Säuren als Farbe anwendbar.

Henning (2) hat die Vorgänge bei der Entschwefelung des Leuchtgases durch Eisenoxyd besprochen. Er findet, daß bei der Absorption des Schwefelammoniums, Schwefelkohlenstoffs und Schwefelcyanammoniums der bereits abgeschiedene Schwefel und das gebildete Schwefeleisen wirksam sind, woraus sich erkläre, daß eine bereits gebrauchte schwefelhaltige Masse ein größeres Absorptionsvermögen hat als frisches Eisenoxyd und daß die Regenerierung einer stark imprägnirten Masse an der Luft nur langsam, unter beständiger Entwicklung von Ammoniak und Neubildung von Schwefeleisen erfolgt. Schwefelsäure entsteht hierbei zwar nur in geringer Menge, häuft sich jedoch bei wiederholtem Gebrauch der Masse allmähig an.

A. Wagner (3) hat durch einige Versuche gezeigt, daß bei der Revivificirung der gebrauchten Laming'schen Masse zur Reinigung von Steinkohlengas (schwefels. Eisenoxydul, Kalk und Sägespäne) aus dem Schwefeleisen durch die Einwirkung der Luft nicht schwefels. Eisenoxydul, sondern Eisenoxyd entsteht und daß demnach aller Schwefel abgeschieden wird, entsprechend der Gleichung $(2 \text{ FeS} + \text{S}) + 3 \text{ O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ S}$ (vgl. oben). Diese Thatsache war übrigens schon durch Gélis (4) festgestellt worden.

A. Richter (5) hat ein nach Angaben von Bunsen ausgebildetes Verfahren zur technischen Analyse des Leuchtgases beschrieben, welches auf der Anwendung bekannter

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 196. — (2) J. pr. Chem. CII, 411; Zeitschr. Chem. 1868, 509. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXV, 315. — (4) Chem. Centr. 1863, 585. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 394; Zeitschr. anal. Chem. VII, 360, beide mit Abbildungen.

Leuchtgas. Methoden beruht, von dem gewöhnlichen Verfahren aber sowohl durch die angewendeten Absorptionsmittel als auch dadurch abweicht, daß alle Messungen über Wasser ausgeführt werden. Bezüglich der eigenthümlichen, zur Absorption und Messung dienenden Apparate, welche das wesentlichste Erforderniß für die Ausführung der Versuche bilden, verweisen wir auf Richter's ausführliche, durch Abbildungen verdeutlichte Abhandlung und beschränken uns auf Folgendes. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff werden in gesonderten Portionen, schwere Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Grubengas in einer und derselben Portion bestimmt, und zwar 1) Kohlensäure durch Behandlung eines gemessenen Gasvolums mit titrirtem Kalkwasser und Zurücktitriren mit verdünnter Säure; 2) Schwefelwasserstoff durch Absorption in wässerigem Ammoniak und Titiren mit schwefels. Cadmiumoxyd; 3) Ammoniak durch Absorption in titrirter Salzsäure und Zurücktitriren mit Alkali; 4) die leuchtenden Kohlenwasserstoffe durch Absorption mit Brom oder rauchender Schwefelsäure und Messung des Rückstandes; 5) Kohlenoxyd durch Absorption mittelst Kupferchlortür und 6) Wasserstoff und Grubengas im Rückstand gemeinschaftlich durch Beobachtung der Ausströmungsgeschwindigkeit aus sehr feiner Oeffnung. Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs soll ein besonderer Antheil des Gases durch ein mit Porcellanstückchen gefülltes, auf 300 bis 400° erhitztes Porcellanrohr geleitet werden, um allen Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln und als solchen zu bestimmen. Für die Berechnung der Resultate hat Richter Formeln gegeben.

Verschlechterung der Zimmerluft durch Beleuchtung.

v. Gorup-Besanez (1) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche B. Zoch unter Seiner Leitung über den Einfluß der künstlichen Beleuchtung auf die Luft ge-

(1) Zeitschr. f. Biologie I, 117.

geschlossen Räume ausgeführt hat. Es betrugen in einem Zimmer von 72 Cub.-Meter Capacität, mit Sandsteinwänden und 2 Fenstern :

Verschlechterung der Zimmerluft durch Beleuchtung.

die Brenndauer	der Verbrauch	der Kohlensäuregehalt in 1000 Vol. Luft		die Kohlensäurezunahme
		vor dem Versuch	nach dem Versuch	
bei Gasbeleuchtung [Lichtstärke = 10,5 Normalflammen *)] :				
48 Minuten	4 Cub.-Fuß	0,555 Vol.	1,395 Vol.	0,840
4 Stunden	20 „	0,647 „	2,954 „	2,307
bei Beleuchtung mit Petroleum (spec. Gew. 0,805) Lichtstärke = 3,5 Normalflammen) :				
1 Stunde	15,25 Grm.	0,593 Vol.	1,072 Vol.	0,479
4 Stunden	61,20 „	0,697 „	1,577 „	0,880
bei Oelbeleuchtung :				
1 Stunde	27 Grm.	0,908 Vol.	1,244 Vol.	0,336
4 Stunden	118 „	0,769 „	1,587 „	0,768.

*) Münchener Stearinkernen. 4 auf's Pfund.

*) Münchener Stearinkernen, 4 auf's Pfund.

Für gleiche Brenndauer ergab sich die Kohlensäurezunahme bei verschiedenen Beobachtungen mit einem und demselben Leuchtstoffe annähernd gleich; bei längerer Brenndauer stieg aber die Kohlensäure nicht in gradem Verhältniß, weil der Luftwechsel durch die natürliche Ventilation ein stärkerer wurde. Zoch berechnet aus einer größeren Reihe von Versuchsergebnissen die folgenden Werthe für die Kohlensäurezunahme, welche die drei Beleuchtungsstoffe bei gleicher Lichtintensität (= 10 Normalflammen) für einen Raum von 100 Cub.-Metern mit natürlicher Ventilation ergeben würden :

Brenndauer	Kohlensäurezunahme für 1000 Vol. Luft		
	für Petroleum	Leuchtgas	Oel
1 Stunde	0,929	0,708	0,587
2 „	1,456	1,342	1,088
3 „	1,779	1,513	1,190
4 „	1,811	1,562	1,229.

Die Oelbeleuchtung liefert die kleinste, die Gasbeleuchtung unter den gewöhnlichen Bedingungen der Lichtstärke die größte Menge von Kohlensäure, und Petroleum nur bei gleicher Helligkeit die höchsten Zahlen. Ob die bei der Beleuchtung auftretenden unvollkommenen Verbrennungsproducte (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Kohle)

in ihrem Einfluß auf den Athmungsproceß den Nebenproducten der Respiration und Perspiration gleichwerthig sind und ob demnach der in Folge der künstlichen Beleuchtung zunehmende Kohlensäuregehalt der Luft ebenso wie bei der mit den Athmungsproducten inficirten als Maßstab für ihre Verschlechterung dienen kann, betrachtet Gorup-Besanez als offene Frage.

Anwen-
dung der
Pflanzen-
faser;
Wolle;
Seide;
Gerben-
Pflanzen-
faser.

Payen (1) hat über verschiedene Verfahrungsweisen zur Gewinnung von Cellulose (Papierstoff) aus Holz berichtet. Er findet, daß durch die Behandlung des Holzes mit verdünnter Salzsäure nach dem Verfahren von Bachet und Marchard (2) nur die der incrustirenden Substanz beigemischte schwammige Cellulose in Zucker verwandelt, die ursprüngliche Zellenmembran aber ebensowenig als die eigentliche incrustirende Substanz angegriffen wird (3). Die letztere wird durch die Behandlung mit Kali entfernt; die Zellenmembran bildet den Papierstoff. — Filghmann (4) erhitzt Holz und andere vegetabilische Faser zur Bereitung des Papierstoffs in verschlossenen Gefäßen mit wässriger schwefliger Säure und wenig Alkali.

G. Tissandier (5) besprach die Verwendung der Wurzel der Luzerne zur Papierfabrikation. Die rohe

(1) Compt. rend. LXIV, 1167; Chem. Centr. 1868, 20; Dingl. pol. J. CLXXXV, 308. — (2) Jahresber. f. 1866, 663. — (3) Als Beweis hierfür giebt Payen an, daß sich der Kohlenstoffgehalt des Fichtenholzes durch Behandlung mit Salzsäure erhöht. Reine Cellulose enthält 44,4 pC., die incrustirende Substanz nach Payen's Annahme 54,5 pC. Kohlenstoff. Trockenes Fichtenholz ergab ihm 48,88 pC. C und 6,74 pC. H; dasselbe nach der Behandlung mit Salzsäure 51,13 pC. C und 6,16 pC. H. Beide Proben waren vor der Analyse mit Alkohol und mit kaltem und kochendem Wasser ausgelaugt. — (4) Aus Annales du génie civil, April 1867, 271 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 137. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 148.

Wurzel liefert durch längeres Kochen mit Natronlauge, Auswaschen, Bleichen mit Chlorkalk, Waschen und Trocknen 47,5 pC., die gewaschene 56,4 pC., die ausgefaserte 66,4 pC. ihres Trockengewichtes an Papiermasse. Das daraus dargestellte Papier ist tadellos. Gaynage und Gignon (1) gewinnen in derselben Weise Papierstoff aus Seegras (*Zostera marina*) (2).

Pflanzen-
faser.

Um bedrucktes Papier wieder in brauchbaren Papierstoff zu verwandeln, erhitzt P. Schützenberger (3) dasselbe, wenn nöthig nach vorläufiger Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, Petroleum oder ähnlichen Lösungsmitteln, mit einer alkalischen Lösung (von kohlen. oder kiesel. Alkali, Harzseife u. a.) und entfernt die Druckerschwärze durch gründliches Auswaschen.

Fournet (4) beschrieb die Gewinnung der Ginsterfaser und ihre Verarbeitung zu Geweben (5).

Nach H. Grothe (6) lassen sich Baumwolle und Wolle [wie Seide und Wolle (7)] durch ihr Verhalten beim Erhitzen unterscheiden. Die Baumwolle wird in niedrige-

Wolle.

(1) Nach einer Angabe von Payen in der S. 952 angeführten Abhandlung. — (2) Um die bei dieser und besonders bei der Strohpapierfabrikation sich ergebende schwarze Natronlauge nutzbar zu machen, lassen C. E. Amos und W. Anderson (aus *Mechanic's Magazine*, Novbr. 1866, 341 in *Dingl. pol. J.* CLXXXIV, 308) dieselbe von Oben in einen mit Coaks gefüllten Gebläseofen einfließen, auf dessen Sohle sich das Alkali als kohlen. und schwefels. Salz ansammelt. Bei Zusatz einer dem Alkaligehalt äquivalenten Menge von Kalkhydrat zur schwarzen Flüssigkeit soll nur kohlen. Natron entstehen. — (3) *Bull. soc. chim.* [2] VIII, 460. — (4) *Bull. soc. chim.* [2] VIII, 223. — (5) Darüber, daß Kartoffeln durch 80 stündige Maceration mit Wasser, das 8 pC. Schwefelsäure enthält, in eine weisse plastische Masse übergehen, die sich nach dem Auswaschen, Pressen und Trocknen wie Meerschäum verarbeiten läßt (vegetabilischer Meerschäum), und daß Rüben bei gleicher Behandlung eine hornähnliche Masse (vegetabilisches Hirschhorn, aus gelben Rüben Corallignin) geben, hat C. Puscher (*Dingl. pol. J.* CLXXXIII, 239) Mittheilung gemacht. — (6) *Zeitschr. anal. Chem.* VI, 477; *Chem. Centr.* 1868, 96. — (7) *Jahresber. f.* 1864, 812.

rer Temperatur als die Wolle zersetzt, unterliegt zuerst der trockenen Destillation und hinterläßt dann braune oder verkohlte Splitter von unveränderter Form. Wolle rollt sich beim Erhitzen zusammen, bläht sich unter Knotenbildung auf, zerplatzt indem eine goldgelbe erstarrende Substanz destillirt und zerfällt endlich in die einzelnen Zellen. Unter dem Mikroskop können diese Veränderungen mit den kleinsten Mengen beobachtet werden.

Nach A. L. Trenn (1) ist eine sehr verdünnte (nicht über $\frac{1}{2}$ pC. des Salzes enthaltende) Lösung von kohlen. Ammoniak zum Waschen der Wolle und zum Ersatz des bisher für diesen Zweck angewendeten gefaulten Urins vollkommen geeignet.

Seide.
Unterschiedung derselben von Wolle.

Zur Prüfung der Seidenstoffe auf beigemischte Wolle liefert nach R. Wagner (2) der Schwefelgehalt der letzteren, in Folge dessen sie beim Kochen mit Kalilauge Schwefelmetall und Sulfhydrat bildet, eine sehr empfindliche Reaction (3). Man löst etwa 0,1 Grm. des zu untersuchenden Stoffs in 5 bis 10 CC. schwefelfreier Kalilauge in der Siedehitze, verdünnt mit Wasser auf 100 CC. und prüft 1 CC. dieser Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium. Die Lösung der reinen Seide (die keinen Schwefel enthält) bleibt farblos, die der Wolle färbt sich violett. Ein Controlversuch durch Zusatz von alkalischer Wolllösung ist im ersten Falle anzurathen.

Gerben.

G. L. Loversidge (4) wurde ein Gerbeverfahren patentirt, das in der Anwendung schwach alkalischer Bäder, die successiv von steigender Concentration genommen

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 479; Bull. soc. chim. [2] VII, 534.
— (2) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 527; J. pr. Chem. CI, 126; Zeitschr. Chem. 1867, 540; Zeitschr. anal. Chem. VI, 23; Chem. Centr. 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] VIII, 464. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 812.
— (4) Aus Mechanic's Magazine, Octob. 1867, 281 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 480.

werden (schwächere oder stärkere Abkochungen von Valonia mit 3 bis 5½ Pfd. kohlen. Kali oder Natron auf 675 Liter), besteht und in kürzerer Zeit ein besseres Leder liefern soll als das übliche Verfahren.

M. Rössler (1) beschrieb die Darstellung von (sal-Färberei.
peters.) Eisenbeize. Beizen.

J. W. Swan (2) wendet zur Fixirung der mit Gelatine oder Gummi verdickten Farben Lösungen von schwefels. Chromoxyd oder Chromalaun (1 Th. des letzteren in 20 Th. Wasser) an, welche Gelatine und Gummi fällen. Auch zum Gerben, zur Fixirung mit gelatinehaltiger Schwärze angefertigter Drucke, zur Fixirung photographischer, auf Gelatine erzeugter Copieen und anderen Anwendungen sollen Chromoxydlösungen (die durch chroms. Kali und saure Reductionsmittel ersetzt werden können) zweckmäßig sein.

E. Kopp (3) hat die von Ihm gegebene Methode der Krappfarben. Verarbeitung des Krapps (4) zu dem Zweck modificirt, die Farbstoffe in einem Zustand von Reinheit und in einer Form zu isoliren, in welchen sie direct für den Zeugdruck anwendbar sind. Seiner hierauf bezüglichen Abhandlung, in welcher die bis jetzt zur Extraction des Krapps befolgten Verfahrensweisen kritisch besprochen und alle für den technischen Betrieb wichtigen Einzelheiten des neuen

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 147; Chem. Centr. 1868, 208; Bull. soc. chim. [2] VIII, 375. — (2) Aus Mechanic's Magazine, August 1867, 188 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 235. — (3) In Seiner Schrift: Perfectionnements apportés au traitement de la garance et à la fabrication des extraits de garance pour l'impression, Mulhouse 1867; ferner aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXVII, 437 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 329, 409; in kurzem Auszug Bull. soc. chim. [2] IX, 161. — (4) Jahresber. f. 1861, 988; f. 1864, 814.

Krappfarben. Verfahrens beschrieben sind, entnehmen wir die folgenden wesentlichsten Punkte desselben.

1) Der gemahlene Krapp wird zur Extraction des Zuckers 12 Stunden mit wässriger schwefliger Säure, die etwas Schwefelsäure enthält, macerirt, die zuckerhaltige Weichflüssigkeit abgezogen und der Rückstand ausgepresst (200 Kil. Krapp, 7 bis 8 Hectoliter schweflige Säure, und 1,75 bis 2 Liter Schwefelsäure sind ein passendes Verhältniß). 2) Der Rückstand wird in der Wärme mit schwefliger Säure methodisch bis zur Erschöpfung ausgezogen (hierzu wird gleichzeitig kalte wässrige schweflige Säure und kochendes Wasser in die Extractionsfässer geleitet). 3) Wird der so behandelte Krapp einer methodischen Auslaugung mit einer 1 bis 1½ procentigen Lösung von kohlens. Natron, zuerst bei etwa 60°, zuletzt bei Siedehitze unterworfen, worauf mit kochendem Wasser nachgewaschen wird. Um die letzten Reste der Farbstoffe, die durch kohlens. Natron nicht unmittelbar ausgezogen werden können, löslich zu machen, wird der Rückstand von 3) mit einer schwachen Schwefelsäure (der Mutterlauge des grünen Alizarins, s. u.) einige Zeit gekocht, gewaschen und dann abermals mit kohlens. Natron, hierauf mit schwacher Natronlauge und zuletzt mit kochendem Wasser extrahirt. — Die Verarbeitung dieser Auszüge geschieht in folgender Weise. 1) Die Weichflüssigkeit, welche den größten Theil des Zuckers und einen kleineren der Farbstoffe enthält, wird mit 0,2 bis 0,5 pC. concentr. Schwefelsäure auf 60° bis 70° erwärmt und nach der Fällung des Purpurins (die nahezu vollständig erfolgt) zur Oxydation (und theilweisen Verdunstung) der schwefligen Säure in einen Raum geleitet, in welchem sie einem raschen Luftstrom auf einer großen Oberfläche begegnet; sie wird dann durch Hefe in Gährung versetzt und aus dem Gährungsproduct der Alkohol abdestillirt. Aus der rückständigen Flüssigkeit wird nach Zusatz von 3 pC. concentr. Schwefelsäure durch einstündiges Sieden ein reichlicher

Niederschlag von grünem Alizarin gefällt; die alizarin-^{Krapffarben.}haltige Mutterlauge findet im Betrieb Verwendung. 2) Die bei der methodischen Auslaugung mit schwefliger Säure erhaltene Flüssigkeit wird mit $3\frac{1}{2}$ bis 4 pC. Schwefelsäure versetzt, zur Abscheidung des Purpurins auf 35 bis 40° und hierauf zur Abscheidung des grünen Alizarins längere Zeit zum Sieden erhitzt. Mit der hierbei bleibenden Lauge werden 3) die alkalischen Auszüge bis zur stark sauren Reaction versetzt, wodurch der Farbstoffgehalt derselben, gemengt mit vielen fremden Substanzen, als braungelbes Gerinnsel gefällt wird. Gewaschen und getrocknet bildet er das gummöse Extract (*extrait pectique*). — Das durch Erhitzen gefällte Purpurin ist zum Färben von Wolle und Seide und zur Bereitung von rothen und rosenfarbenen Lacken genügend rein. Das grüne Alizarin wird durch Waschen mit salzsäurehaltigem und zuletzt mit reinem Wasser von anhängendem gelbem Farbstoff befreit, bei etwa 70° getrocknet und zur Isolirung der reineren Verbindung („Alizarinextract für den Druck von Lila und Violett“) mit Alkohol, Holzgeist, unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffen oder ähnlichen Lösungsmitteln (in einem dem Payen'schen Digestor ähnlichen Apparat) extrahirt. Das Alizarin scheidet sich im Siedegefäß nahezu rein in braungelben Krusten ab, die nach dem Erkalten mit Wasser zerrieben, abgewaschen und getrocknet werden; die Mutterlauge kehrt in den Apparat zurück. Bei Anwendung von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Siedep. 150 bis 170°) ist es wegen der harzigen Substanzen, die sich in diesen finden oder beim Erhitzen bilden, nothwendig, die Dämpfe in einen geschlossenen, mit langer Sicherheitsröhre und einem verschließbaren Abfußrohr versehenen Cylinder zu leiten, welcher das grüne Alizarin enthält. Der abfließenden Lösung wird in diesem Falle das Alizarin am besten durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen und aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. 3) Das gummöse Extract wird zur Darstellung eines

Krappfarben. für den Druck von Roth, Rosa und Braun geeigneten Farbstoffs verarbeitet. Kopp beschreibt hierzu mehrere Behandlungsweisen. Am zweckmäßigsten fand Er die Anwendung saurer Thonerdesalze, welche die fremden Substanzen nicht aufnehmen, die Farbstoffe aber in der Siedehitze leicht lösen und beim Erkalten wieder abscheiden. Das teigige oder trockene Extract wird in dem 10 bis 15fachen Gewicht einer angesäuerten Lösung von schwefels. Thonerde (die die Metallgefäße weniger angreift als das salzs. Salz) von 1,028 bis 1,041 spec. Gew. vertheilt, die Mischung durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt, einige Zeit darin unterhalten und nach der Klärung noch heiß filtrirt. Der bei dem Erkalten in rothgelben Flocken abgeschiedene Farbstoff wird abgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, mit sehr verdünnter (8procentiger) Schwefelsäure eine Stunde im Dampfbade erhitzt und zuletzt mit angesäuertem und mit reinem Wasser ausgewaschen, wonach der Farbstoff als schön orangegelbes Magma zurückbleibt. Durch Auflösen in siedendem Schieferöl, Schütteln der Lösung mit alkalischer Lauge und Fällung aus dieser alkalischen Lösung durch Säuren wird derselbe beständiger und giebt reinere und lebhaftere Farben. Mit den nicht gelösten Rückständen ist dieselbe Behandlung noch einige Male zu wiederholen.

Ein zum directen Druck geeignetes Krappextract erhält man ferner nach J. Pernod (1), indem man Krapp oder Garancine mit kochendem schwefelsäurehaltigem Wasser (5 Grm. Säure im Liter) in einem Verdrängungsapparat auszieht und den beim Erkalten ausgeschiedenen Niederschlag durch Auswaschen von Säure befreit (die Flüssigkeit kann zu weiteren Auszügen dienen). Der Niederschlag wird mit Stärkmehl oder Gummi verdickt, mit einer kleinen Menge essigs. Thonerde (für Roth) oder

(1) Compt. rend. LXIV, 1288; Instit. 1867, 244; Bull. soc. chim. [2] VII, 533; Dingl. pol. J. CLXXXV, 804; Chem. Centr. 1868, 1024.

essigs. Eisenoxyd (für Violett) versetzt und die Mischung ^{Krappfarben.} unmittelbar auf die Gewebe gedruckt. Die Zeuge werden dann gedämpft, gereinigt und bei 60° durch ein Seifenbad passirt. Martin (1) löst die gemengten Krappfarbstoffe in concentrirter Schwefelsäure und setzt der Lösung pulveriges Zink zu. Durch nachheriges Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Niederschlag ab, der ebenfalls unmittelbar zum Zeugdruck verwendbar ist und die reinen Farben des Alizarins giebt.

C. Köchlin (2) hat auf Unterschiede aufmerksam gemacht, welche sich bei dem Färben mit krystallisirtem und mit sublimirtem Alizarin zeigen. Das letztere giebt mit Thonerdebeize nicht das eigenthümliche Carminroth, das mit dem krystallisirten (nicht sublimirten) oder mit Krappextract erhalten wird, sondern ins Violette spielende Töne. Das Violett mit Eisenbeize wird mit dem sublimirten Alizarin reiner.

Bernard (3) kürzt das langwierige Oelbeizen für das Türkischrothfärben durch Anwendung eines vorher oxydirten Oeles ab (4). Derselbe hat für das Krappfärben eine Vorschrift gegeben.

M. Rössler (5) beschrieb die Darstellung des Indigcarmins. — Bernard, Scheurer und Tempé (6) imprägniren mit Indigo gefärbte Lumpen zur Wiedergewinnung des Farbstoffs mit schwacher Natronlauge (vom spec. Gew. 1,008) und erhitzen sie 5 Stunden lang in einem Kessel mit doppeltem Boden durch Einleiten von Wasser-

Indigo.

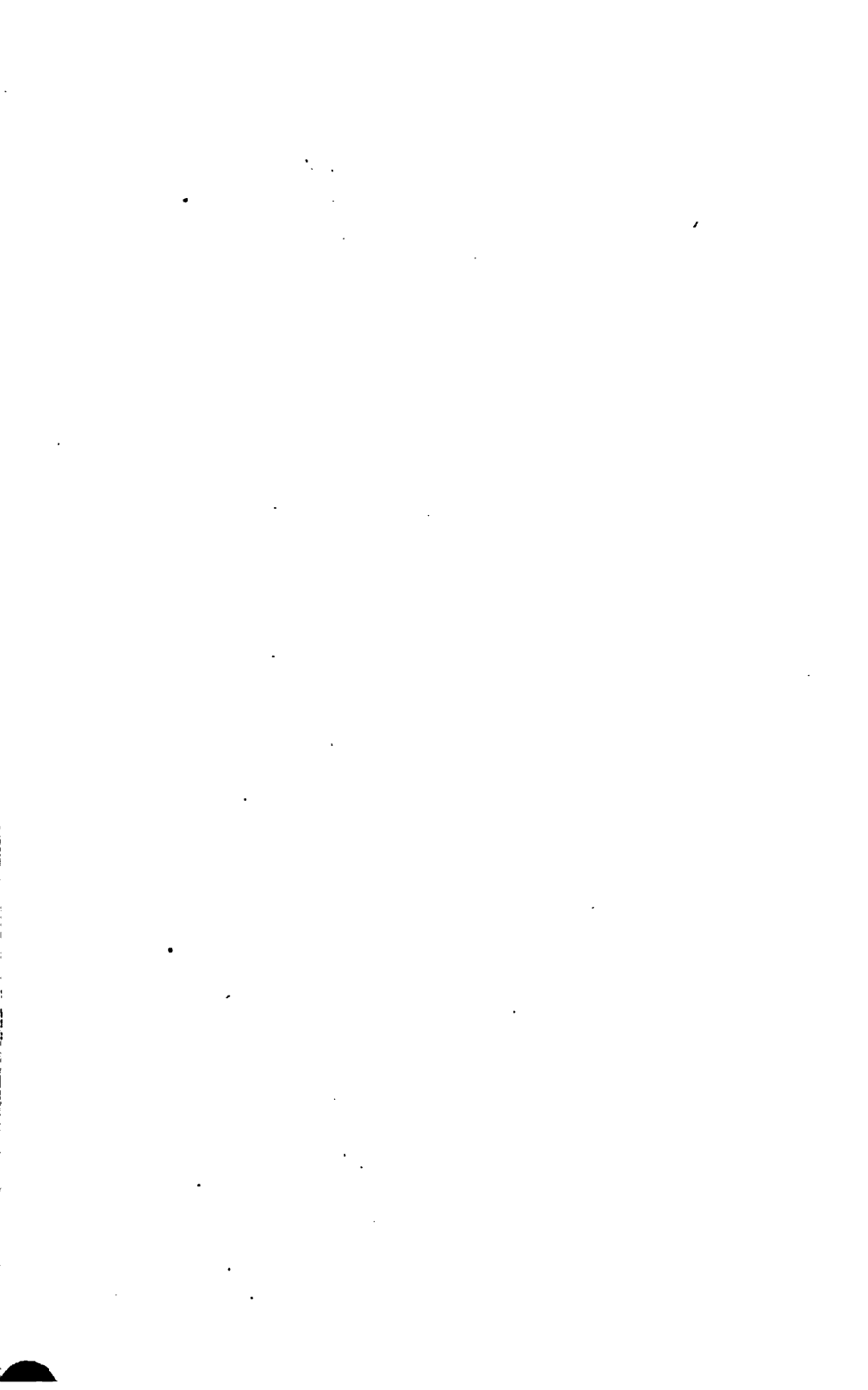
(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 463. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 235; Chem. Centr. 1867, 959. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 302. — (4) In 15 Kilogr. auf 95 erhitztes Leinöl werden 2,1 chlors. Kali und hierauf sehr allmählig und in kleinen Antheilen 1,8 Kilogr. Oxalsäure eingetragen und die Mischung schliesslich 2 Stunden im Kochen unterhalten. Vgl. über ein einfacheres und rationelleres Verfahren Jahresber. f. 1856, 823. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXV, 66; Bull. soc. chim. [2] VIII, 881. — (6) Bull. soc. chim. [2] VIII, 301.

dampf. Alles Indigo geht als reducirter Farbstoff in Lösung und wird aus dieser durch Säuren gefällt.

Prüfung des
Anilins.

M. Reimann(1) hat ein Verfahren beschrieben, nach welchem das käufliche Anilin auf seine Brauchbarkeit zur Darstellung von Fuchsin geprüft werden kann. Er bezeichnet das in den Fabriken aus dem bis 100° destillirenden Theil des rohen Benzols erhaltene Anilinöl als Kuphanilin, das aus dem über 100 bis 150° siedenden dargestellte als Baranilin. Das Kuphanilin destillirt bis etwa 190° und enthält neben kleinen Mengen von Benzol und Nitrobenzol, Wasser und Odorin durchschnittlich 90 pC. Anilin und 5 pC. Toluidin; das zwischen 180 und 220° destillirende Baranilin besteht aus etwa 70 pC. Toluidin und 30 pC. höher siedenden Basen oder anderen Substanzen. Aus diesen beiden Producten wird das käufliche Anilin in bestimmten Verhältnissen gemischt. Um die Zusammensetzung eines solchen Oeles annähernd zu ermitteln, unterwirft Reimann dasselbe der fractionirten Destillation in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer und beobachtet die in dem vorgelegten graduirten Cylinder innerhalb 180° bis 210° von 5 zu 5 Graden übergelenden Mengen des Destillates. Wasser, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe destilliren zuerst, etwaige Reste von Nitroverbindungen bleiben in der Retorte zurück. Durch Versuche hat Reimann die Mengen von Destillat, welche in den einzelnen Temperaturintervallen aus verschiedenen Mischungen erhalten werden, ermittelt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche bei einer solchen Prüfung Anhaltspunkte gewährt; vgl. auch S. 871. — *K.* bedeutet Kuphanilin, *B.* Baranilin :

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 49; Zeitschr. anal. Chem. VII, 378; Bull. soc. chim. [2] VIII, 140.



1869. Sept. 9.

522. 12.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, K. Zöppritz

herausgegeben von

Heinrich Will.

~~~~~  
**Für 1867.**

~~~~~  
Drittes Heft.

Ausgegeben am 15. Juli 1869.

—♦—
Gießen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1869.

Mischungen von		Mengen des Destillates in CC., bis										
K.	B.	180°		185°		190°	195°	200°	205°	210°	215°	Rest
100	0	2,5	6	54	—	34	—	—	—	—	—	3,5
90	10	7	—	50	—	34	5	—	—	—	—	4
85	15	2,5	—	29,5	—	56,5	7,5	—	—	—	—	4
80	20	5,5	—	22	—	55,5	8,5	—	—	—	—	8,5
75	25	3,5	3,5	5,5	—	55,5	15	9	4,5	—	—	3,5
62,5	37,5	4	3	2,5	—	41	25	8,5	5	4,5	—	6,5
60	40	—	—	7	—	37	33	—	16	—	—	7
50	50	4	8	4,5	—	7,5	42	19	10	3,5	—	6,5
37,5	62,5	2	2	—	—	5,5	40	28,5	11	7,5	—	3,5
25	75	3	2,5	2,5	—	4,5	17	36	10	8	4,5	5
0	100	—	—	—	2	1,5	8	18	39	19	7	5,5

Die beste Ausbeute an Fuchsin (34 bis 35 pC. des angewendeten Anilinöles) wird mit einer Mischung von 3 Th. Kuphanilin und 1 Th. Baranilin oder annähernd 3 Th. Anilin und 1 Th. Toluidin erhalten.

R. Brimmeyr (1) berichtete über verschiedene bekannte Anilinfarbstoffe.

Anilinfarbstoffe.

Nach Ch. Lauth (2) gehen manche Methylanilinsalze durch bloßes Erhitzen nahezu vollständig in Farbstoffe über. Das Methylanilinviolett (3) (welchem der Name *Violet de Paris* beigelegt worden ist) stellt man nach ihm zweckmäßig dar, indem man eine Mischung von 10 Th. Methylanilin, 3 Th. Salzsäure und 200 Th. Sand auf 100 bis 120° erhitzt. Dem Product wird der Farbstoff durch Wasser entzogen; durch mehrmaliges Ausfällen mittelst eines alkalischen Salzes erhält man denselben rein, als grüne Masse. Lauth betrachtet dieses Violett, das auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (salpeters. Kupferoxyd, essigs. Quecksilberoxyd) auf Methylanilin dargestellt werden kann, als nur isomer mit dem Methylrosanilinviolett (4), von welchem es sich auch dadurch unterscheidet, daß es

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 519; CLXXXV, 44. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 368; Labor. I, 138; J. pr. Chem. CII, 317; Zeitschr. Chem. 1867, 474. — (3) Jahresber. f. 1866, 905. — (4) Jahresber. f. 1864, 819.

nur in neutraler Lösung schön violette Farbentöne giebt (jenes nur in saurer) und nur durch reichlichen Säurezusatz gebläut wird.

Duprey (1) stellt lösliches Anilinviolett (Aethylrosanilinsalze) durch Zersetzung des jodwasserstoffs. Aethylrosanilins (Hofmann'sches Violett) mit siedender Natronlauge, Auflösen der Base in einer Säure und Fällen der Lösung durch Chlornatrium oder schwefels. Natron dar.

Ueber neue blaue und violette Farbstoffe, welche Caro durch Einleiten von salpetriger Säure in saure Lösungen von Rosanilinblau und -violett, Behandeln der gebildeten Azoverbindung mit einem Reductionsmittel (Zinnchlorür), Fällen der rothen Lösung durch Natronlauge und Lösen des Niederschlages in Essigsäure erhält, liegt nur eine kurze Notiz (2) vor.

Mauvanilin.

Der als Mauvanilin bezeichnete violette Farbstoff (S. 507) kann nach Girard und de Laire (3) in folgender Weise direct erhalten werden. Man erhitzt 100 Th. käufliches Anilin (vom Siedep. 183 bis 188°, einer Mischung von 2 Mol. Phenylamin und 1 Mol. Toluidin entsprechend) mit 115 Th. trockener Arsensäure oder 164 Th. einer 70 procentigen Lösung des Anhydrids in derselben Weise wie zur Darstellung des Rosanilins einige Stunden auf 170°, behandelt nach Beendigung der Reaction das Product mit kochendem Wasser, welches etwa gebildetes Rosanilin- und Chrysotoluidinsalz auflöst, und zersetzt das zurückbleibende, mit fremden Substanzen gemischte arsenigs. und arsens. Mauvanilin durch caustisches Natron. Die abgeschiedene und ausgewaschene unreine Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung durch Chlornatrium gefällt, wobei der Rest des Chrysotoluidins gelöst bleibt. Oder man behandelt die rohe Base mit Aether

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 95. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 269. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 366.

und Benzol, welche nur das Mauvanilin und Chrysotoluidin auflösen, die dann durch Auflösen in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Chlornatrium zu scheiden sind. Der in verdünnten Säuren und Aether oder Benzol unlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Violanilin. Alle anderen für die Darstellung des Rosanilins angewandten Oxydationsmittel können in gleicher Weise für die des Mauvanilins dienen.

Diphenyl-
aminblau.

Nach Girard und de Laire (1) bilden sich aus Diphenylamin und den analogen Basen (2) durch Erhitzen mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff Farbstoffe, ein schwarzblauer aus Diphenylamin, kastanienbrauner aus Ditoluyllamin, violettblauer aus Phenyltoluyllamin, rein blauer aus einer Mischung von Diphenylamin und Ditoluyllamin. Zur Darstellung des letzteren (sogen. Diphenylaminblau's) erhitzt man 2 Th. käufliches Diphenylamin (Gemenge von Diphenylamin und Ditoluyllamin) mit 3 Th. Anderthalb-Chlorkohlenstoff in einem Destillationsapparate einige Stunden auf etwa 160°, wo die Umsetzung unter Entwicklung von Einfach-Chlorkohlenstoff und Salzsäure erfolgt. Die rückständige broncefarbige Masse wird gepulvert, mit Petroleum oder Benzol ausgelaugt, um denselben unveränderte Basen und Chlorkohlenstoff zu entziehen, der Rückstand in Alkohol oder Holzgeist gelöst und die filtrirte blaue Lösung durch das doppelte Volum Salzsäure gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung der Lösung und Fällung ist der Farbstoff, dessen Menge etwa 40 pC. der angewendeten Basen beträgt, vollkommen rein.

Anilingerün.

Paraf und Wanklyn (3) stellen Anilingerün nach einem Verfahren dar, das im Princip mit dem von Poirrier und Chappat (4) angedeuteten übereinstimmt. Eine Mischung von gleichen Theilen Rosanilin, Holzgeist und

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 363. — (2) Jahresber. f. 1866, 431. —

(3) Bull. soc. chim. [2] VII, 269. — (4) Jahresber. f. 1866, 904.

Aniligrün. einem Alkoholjodür wird 3 Stunden lang auf 110° erhitzt und das Product mit einer Lösung von kohlen. Natron ausgelaugt, das den grünen Farbstoff aufnimmt und violetten zurückläßt. Man zersetzt den Rückstand durch caustisches Alkali und behandelt die abgeschiedene, getrocknete und gepulverte Base wiederholt in gleicher Weise, wodurch sie zum größten Theil in grünen Farbstoff übergeht. Die Reinigung desselben wird durch seine Löslichkeit in verdünnten Lösungen von kohlen. Natron erleichtert. — Fredière (1) erhält einen in Wasser löslichen grünen Farbstoff (*vert de Saint Rambert*) durch Erhitzen von 2 bis 4 Th. des violetten Farbstoffs von Poirrier und Chappat, 2 bis 4 Th. Jodmethyl oder -äthyl und 1 bis 2 Th. Aetznatron. P. Alfraisie (2) wendet als Aniligrün (Gelb und Blau) pikrins. Triäthylrosanilin an. Zur Darstellung desselben löst man käufliches Hofmann'sches Blau in 3 Th. 90 procentigem Alkohol und erhitzt die Lösung mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Th. Jodäthyl zuerst für sich (um der vollständigen Verwandlung in Triäthylrosanilinsalz sicher zu sein) und hierauf einige Stunden mit 1 bis 2 Th. Aetzkali. Das sorgfältig ausgewaschene Product wird in dem 500 bis 600fachen Gewicht kochenden Wassers gelöst und Pikrinsäure bis zur gelben Färbung zugesetzt. Beim Erkalten schlägt sich das pikrins. Salz nieder, dessen alkoholische Lösung als Färbebad dient.

Anilingrau. Ein als Murein bezeichnetes Anilingrau wird nach Carvès und Thirault (3) durch Vermischen einer Lösung von 1 Th. Anilin in 2 Th. Salzsäure mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ Th. zweif.-chroms. Kali und $\frac{1}{2}$ Th. schwefels. Eisenoxydul in verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure und 3 Th. Wasser) erhalten. Der sich abscheidende klebrige Teig wird mit kaltem Wasser gewaschen und zum

(1) *Moniteur scientifique* X, 368. — (2) Aus *Moniteur de la teinture*, August 1867, 173 in *Dingl. pol. J.* CLXXXVI, 324. — (3) Aus *deutsche Industriezeitung* in *Dingl. pol. J.* CLXXXVI, 159.

Färben in kochendem Wasser gelöst. Die Farbe widersteht Seifen und Säuren.

J. Persoz (1) beizt wollene Gewebe zum Schwarzfärben mit Anilin durch einstündiges Eintauchen in ein kochendes, aus 1 Liter Wasser, 5 Grm. zweifach-chroms. Kali, 3 Grm. schwefels. Kupferoxyd und 2 Grm. Schwefelsäure bestehendes Bad, und bringt sie nach dem Abwaschen in eine Lösung von oxals. Anilin vom specif. Gewicht 1,008 bis 1,015. Baumwolle wird mit chroms. Blei gebeizt. Higgin (2) wendet zu demselben Zweck Mischungen von chlors. Kali, salzs. Anilin und arsens. Chromoxyd (oder statt des letzteren Chromoxyd und arsens. Eisenoxydul, Chromoxyd und Kupferoxyd, oder wolframs. Chromoxyd) mit Stärkekleister an, womit die Stoffe bedruckt und dann gedämpft werden. Aus den angegebenen Mischungen soll Chromsäure entstehen und als Oxydationsmittel wirken.

Färben mit
Anilin-
schwarz.

R. Brimmeyr (3) besprach die zur Gewinnung des Arsens aus den Fuchsinrückständen vorgeschlagenen Methoden (4). Nach Paraf (5) lassen sich aus solchen Rückständen durch Ausziehen mit kalter und heißer Salzsäure noch Farbstoffe gewinnen. Der kalt bereitete Auszug giebt auf Zusatz von Kalkwasser (nach der Vorschrift bis zur Neutralisation) einen rothen, der heiß bereitete einen gemischten violetten oder granatrothen Niederschlag, die beide in schwefliger Säure theilweise löslich und in dieser Lösung, nach dem Verjagen des Säureüberschusses durch Aufkochen, unmittelbar zum Färben verwendbar sind. Die von den Niederschlägen getrennten Flüssigkeiten enthalten arsenigs. und arsens. Kalk und sollen durch Verdampfen einen als Kuhkothsalz verwendbaren Rückstand liefern.

Fuchsin-
rückstände.

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 463. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 93. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 145. — (4) Jahresber. f. 1866, 902. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 92.

Schwarz-
farben der
Seide.

Ueber das Schwarzfärben der Seide und die Nachteile des bei demselben üblichen Schwerens (wodurch Gewicht und Volum der Seide auf das Doppelte erhöht werden können) berichtete P. Bolley (1).

Caramel-
braun.

Th. Sherlock (2) und F. Thompson (3) beschrieben die Darstellung von Caramelbraun.

Mineral-
farben.
Bleiweiß.

A. Girard (4) bringt zur Darstellung von Bleiweiß gekörntes reines Blei mit reinem Wasser in ein Faß (von Buchenholz), das mittelst hohler, in das Innere mündender Zapfen in einem Lager um seine Axe drehbar ist, und läßt während der Rotation zuerst nur Luft, nach mehreren Stunden auch Kohlensäure durch die Zapfen einströmen. Das in 6 bis 7 Stunden reichlich gebildete Bleiweiß wird von dem rückständigen Metall durch Schlämmen getrennt.

Kupfergrün.

Wiederhold (5) wurde die Anwendung einer Kupferseife (aus Leinölseife und Kupferlösung oder aus Leinölsäure und Kupferoxyd bereitet und mit Kohlenwasserstoffen zu verdünnen) als grüne Farbe für den Zeugdruck patentirt.

Ultramarin.

E. Röhrig (6) gab eine Zusammenstellung einiger auf die Geschichte des Ultramarins bezüglicher Thatsachen.

Violettes
Chlorsilber.

Poitevin (7) hat jetzt das Verfahren beschrieben, nach welchem das zur Erzeugung farbiger Photographieen geeignete violette Chlorsilberpapier (8) erhalten wird. Man überzieht nicht albuminirtes photographisches Papier zuerst mit einer Schicht von weißem Chlorsilber, entweder indem man es (mit einer Seite) auf ein Chlornatriumbad (10 Th. Salz, 100 Th. Wasser) und nach dem Trocknen auf ein

(1) Aus schweizerische polytechn. Zeitschrift XII, 85 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 476. — (2) Chem. News XV, 282; Dingl. pol. J. CLXXXV, 236. — (3) Chem. News XV, 242; Dingl. pol. J. CLXXXV, 238. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 456. — (5) Bull. soc. chim. [2] VIII, 301. — (6) Chem. News XVI, 188, 212. — (7) Aus Bulletin de la société française de Photographie durch Berliner fotogr. Mittheil., April 1867, 11 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 501. — (8) Jahresber. f. 1865, 278.

8procentiges Bad von salpeters. Silber legt, oder indem man dasselbe auf einer Seite mit einer Mischung gleicher Theile einer gesättigten Lösung von chroms. Kali und einer 10procentigen Lösung von schwefels. Kupfer bestreicht, im Dunkeln trocknet, mit der präparirten Oberfläche auf das Silberbad bringt und dann mit Wasser, dem man zuletzt Salzsäure zusetzt, abwascht. So präparirtes Papier wird nun in Wasser getaucht und nach Zusatz einer kleinen Menge von 5procentiger Zinnchlorürlösung (etwa 20 CC. auf ein Blatt) der Einwirkung des Tageslichtes im Schatten ausgesetzt, wo es nach 5 bis 6 Minuten die erforderliche dunkelviolette Färbung (die bei längerem Aussetzen in Grauschwarz übergeht) annimmt. Gewaschen und im Dunkeln getrocknet ist dieses Papier vollkommen haltbar.

R. Wagner (1) hat eine geschichtliche Darlegung der Entwicklung der Bronzefarben-Industrie gegeben und die Darstellung derselben beschrieben. Er fand diese Farben stets aus Kupfer (oder einer Legirung von Kupfer und Zink), Sauerstoff und Fettsubstanz bestehend (2). Der Kupfergehalt betrug in I französischen, II englischen und III bayerischen Bronzefarben in 100 Th. :

Bronze-
farben.

Handelsbezeichnung	I	II *)	III
Kupferroth	97,82	—	98,92
Violett	—	—	98,82
Orange	94,44	90,82	95,80
Hochgelb	—	82,87	81,55
Speisegelb	—	—	82,84
Blaßgelb	81,29	80,42	—

*) Die englischen Bronsen enthielten etwas Eisen, keine aber Nickel, Zinn oder Silber.

- (1) J. pr. Chem. CII, 298; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 468. —
 (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 621. — O. Reinsch (Dingl. pol. J. CLXXXIV, 869) beschrieb die Anfertigung farbiger Metallblättchen (durch Betropfen von Zwischgold mit Schwefelammonium), irisirender Membranen (8 Th. Collodium werden mit 1 Th. Lavendelöl gemischt zur Syrupconsistenz verdunstet und auf Wasser getropft), metallischer glänzender Schichten (von Silber, Gold oder Schwefelblei), welche diesen Membranen zur

Firnisse.

Nach H. Violette (1) lösen sich Bernstein, Copal und andere Harze auch ohne vorher stark erhitzt oder geschmolzen worden zu sein (2) in vollkommen trockenen Kohlenwasserstoffen und Oelen (Leinöl) auf, wenn sie mit denselben in verschlossenen Gefäßen auf 350 bis 400° erhitzt werden (der Druck im Apparat erreicht bei Terpentinöl 20 Atmosphären). Zweckmäßig ist es zur Darstellung solcher Firnisse, den Wassergehalt der Harze vorher durch gelindes Rösten zu entfernen (3).

Unterlage dienen und anderes Aehnliche, zur Verzierung von Metall, Glas oder Porcellan und zum Druck auf Papier oder Stoffe mittelst Eiweiß oder Gummi. — (1) Aus Annales du génie civil, Octob. 1866, 649 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 402. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 626. — (3) R. Böttger (aus dessen pol. Notizblatt 1867, Nr. 14 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 317; Bull. soc. chim. [2] VIII, 459) übergießt zur Bereitung von Copalfirnis 4 Th. farblosen fein gepulverten Copal in einem verschließbaren Gefäß mit einer Lösung von 1 Th. Campher in 12 Th. Aether, schüttelt bis der Copal vollständig aufgequollen ist und setzt nun 4 Th. absoluten Alkohol und 1 Th. Terpentinöl zu. Die dickflüssige Mischung trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die obere wasserhelle der Firnis ist, die untere aber nochmals mit gecamphertem Aether behandelt wird.

Mineralogie.

J. D. Dana (1) spricht sich in einer Abhandlung über systematische mineralogische Nomenclatur für die allgemeine Annahme der (schon bei den Griechen und Römern sich findenden) Endsylbe *it* aus; zur unterscheidenden Bezeichnung der Felsarten empfiehlt Er die Endsylbe *yt*. Allg.-
meines.
Nomenclatur
und
Classificati.o.

Derselbe (2) hat gezeigt, daß bei Anwendung der S. 4 dargelegten Betrachtungsweise die Silicate einfache und übersichtliche chemische Formeln erhalten.

W. Odling (3) benutzt als Ausgangspunkt zu einer Classification der natürlichen Silicate die nachstehenden

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 146; Phil Mag. [4] XXXIV, 407. —

(2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 252. — Dana ordnet die Silicate in die vier Hauptklassen der *Unisilicate*, mit dem Sauerstoffverhältniß der Kieselsäure und der Basen = 1 : 1, der *Bisilicate* mit dem Verhältniß 2 : 1, der *Subsilicate* mit dem Verhältniß 1 : 2, 2 : 3 oder 3 : 4 und der *intermediären Silicate* (Parasilicate) mit dem Verhältniß zwischen 2 : 1 und 1 : 1. Die allgemeine Formel der Unisilicate ist demnach z. B. SiR_2O_4 , die der Bisilicate SiRO_3 , oder :

Unisilicate

Bisilicate



Bezüglich der in ihrem Kieselsäuregehalt so verschiedenen Feldepathe vgl. bei diesen. — (3) Chem. News XV, 164, 230. Vgl. Jahresber. f. 1859, 151 f.

vier Hauptgruppen, unter welche sich die gröfsere Zahl der untersuchten Silicate ihrer Zusammensetzung nach einreihen lasse :

Sequisilicate : $x(M_2Si_2O_6)$ oder $x(2MO, 3SiO_2)$

Metasilicate : $y(MSiO_3)$ oder $y(MO, SiO_2)$

Orthosilicate : $z(M_2SiO_4)$ oder $z(2MO, SiO_2)$

Parasilicate : $z(M_2SiO_4) \cdot y(MSiO_3)$.

Alkalische
Reaction von
Silicates.

Kenngott (1) hat gezeigt, dafs viele bis jetzt als unlöslich betrachtete Mineralien, insbesondere Silicate, eine alkalische Reaction geben, wenn man dieselben als feines Pulver auf befeuchtetes Curcumapapier bringt. Bezüglich der einzelnen von Kenngott auf dieses Verhalten geprüften Mineralien verweisen wir auf die Abhandlung.

Metal-
loide.
Diamant.

T. L. Phipson (2) beobachtete das Vorkommen von Diamantkörnern in dem metallführenden Sand von Freemantle in West-Australien. Neben Iserin (titanhaltigem Eisenoxyd) als vorwaltendem Bestandtheil enthielt der Sand auch Zirkon, Bergkrystall, Topas und Apatit.

Anthracit.

Dumas (3) untersuchte einen durch seine ungewöhnliche Härte ausgezeichneten Anthracit von unbekanntem Ursprung. Das Mineral bildete undurchsichtige, aus unregelmässigen concentrischen Blättern bestehende knollige Stücke, welche Glas und selbst härtere Körper ritzten. Das spec. Gew. 1,66 und die Zusammensetzung A (nach Abzug der ungleichförmig vertheilten, 4 bis 11 pC. betragenden Asche) entspricht dem Anthracit :

	C	H	O	Summe
A	97,6	0,7	1,7	100,0.

Ch. Mène (4) machte die Beobachtung, dafs die matt-

(1) Jahrb. Min. 1867, 302, 429, 769; J. pr. Chem. CI, 1, 474; Zeitschr. Chem. 1867, 576; 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] IX, 54. —

(2) Compt. rend. LXIV, 87; Jahrb. Min. 1867, 608. — (3) Compt. rend. LXIV, 547; J. pharm. [4] V, 286; J. pr. Chem. CI, 314; Chem. Centr. 1868, 78; Sill. Am. J. [2] XLIV, 108. — (4) Compt. rend. LXIV, 674; Chem. Centr. 1868, 78.

schwarze, anthracitische, keine Coaks gebende Steinkohle von Creuzot, von dem spec. Gew. 1,42 und der Zusammensetzung B beim zweistündigen starken Glühen in einer Muffel unter Beibehaltung der Form in eine stahlgraue, Glas und Stahl ritzende Substanz von dem spec. Gewicht 1,637 und der Zusammensetzung C sich verwandelte :

	C	H	Aesche	O u. Verl.	Summe
B	98,2	0,2	1,2	0,4	100,0.
				Flücht. Mat.	
C	96,8	—	2,2	1,0	100,0.

Anthracit von Valbonnais in Savoyen wird nach vierstündigem Glühen ebenfalls so hart, daß er Glas ritzt.

Derselbe (1) analysirte ferner die nachstehenden krystallisirten und amorphen Graphite : I von Cumberland, a sehr schöne, b gewöhnliche Probe, c käuflich, in Stücken ; II d und e von Passau ; III f und g von Mugrau (Böhmen) ; IV von Fagerita (Schweden) ; V von Ceylon ; h krystallisirt, i käuflich ; VI k u. l von Südastralien, Cie. Musninie (Spencero Gulf) ; VII Graphit aus den Hütten m von Creuzot, n von Givors, o von Vienne, p von Terrenoire ; VIII Kohle von Gasretorten ; IX Graphit von Alstad (Mähren) ; X von Zaptau (Niederösterreich) ; XI von Hrn. Hoback (Prag) ; XII von Ceara (Brasilien) ; XIII von Canada (Buckingham) ; XIV von Madagaskar ; XV q u. r von Pissie (Hautes-Alpes) ; XVI von Brussin (Francheville, Rhone) ; XVII von Vaugnessay (Rhone) ; XVIII s u. t von Sainte-Paule (Rhone) ; XIX von Swarbock (Böhmen) ; XX vom Ural (Mont Alibert) :

(1) Compt. rend. LXIV, 1091; Dingl. pol. J. CLXXXV, 373.

	Spec. Gew.	Flüchtige Substanzen	Kohlen- stoff	Asche	Zusammens. der Asche in 100 Th.				
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO, MgO	Alkal. u. Verlust
I. a	2,345	1,10	91,56	7,85	0,525	0,283	0,120	0,060	0,012
I. b	2,238	3,10	80,85	16,05	—	—	—	—	—
I. c	2,585	2,62	84,88	13,00	0,620	0,250	0,100	0,026	0,004
II. d	2,303	7,30	81,08	11,62	0,537	0,356	0,068	0,017	0,022
II. e	2,310	4,20	73,65	22,15	0,695	0,211	0,055	0,020	0,019
III. f	2,119	4,10	91,05	4,85	0,618	0,285	0,080	0,007	0,010
III. g	2,227	2,85	90,85	6,30	—	—	—	—	—
IV.	2,109	1,55	87,65	10,80	0,586	0,315	0,072	0,005	0,022
V. h	2,350	5,10	79,40	15,50	—	—	—	—	—
V. i	2,265	5,20	68,30	26,50	0,503	0,415	0,082	0,000	0,000
VI. k	2,370	2,15	25,75	72,10	—	—	—	—	—
VI. l	2,285	3,00	50,80	46,20	0,631	0,285	0,045	—	0,039
VI. m	2,582	—	90,80	9,20	0,225	0,175	0,375	0,255	0,005
VII. n	2,457	—	84,70	15,30	0,559	0,155	0,120	0,155	0,001
VII. o	2,583	0,15	88,30	11,55	—	—	—	—	—
VII. p	2,430	—	83,50	16,50	0,500	0,160	0,105	0,200	0,085
VIII.	1,885	0,25	95,25	4,50	0,720	0,243	0,030	—	0,007
IX.	2,327	1,17	87,58	11,25	—	—	—	—	—
X.	2,217	2,30	90,83	7,17	0,550	0,300	0,143	—	0,007
XI.	2,330	2,07	82,68	15,25	—	—	—	—	—
XII.	2,386	2,55	77,15	20,30	0,790	0,117	0,078	0,015	—
XIII.	2,286	1,82	78,48	19,70	0,650	0,251	0,062	0,005	0,012
XIV.	2,408	5,18	70,69	24,13	0,596	0,218	0,068	0,012	0,006
XV. q	2,457	3,20	59,67	37,13	0,687	2,008	0,081	0,015	0,009
XV. r	2,328	2,17	72,88	25,15	—	—	—	—	—
XVI.	2,203	0,28	92,00	7,72	—	—	—	—	—
XVII.	2,105	0,18	94,30	5,57	—	—	—	—	—
XVIII. s	2,365	0,17	92,50	7,33	—	—	—	—	—
XVIII. t	—	0,14	93,21	6,65	—	—	—	—	—
XIX.	2,343	1,05	88,05	10,90	0,020	0,285	0,063	0,015	0,017
XX.	2,176	0,72	94,03	5,25	0,642	0,247	0,100	0,008	0,003

Metalle.
Gold.

D. Forbes (1) analysirte Gediegen-Gold von englischen Fundorten. A vom Clogau Quarzgang Nr. 2 in Wales; B Waschgold aus dem Mawddach-Fluß bei Gwyn-fynydd:

	Spec. Gew.	Au	Ag	Cu	Fe	X *)	Summe
A {a	17,26	90,16	9,26	Spur		0,82	99,74
A {b	15,62	89,83	9,24	—	Spur	0,74	99,81
B	15,79	84,89	13,99	—	0,84	0,43	99,65

*) Quarz.

Die Analyse A entspricht nahezu der Formel Au₄Ag.

(1) Phil. Mag. [4] XXXIV, 338; J. pr. Chem. CIV, 61; Jahrb. Min. 1868, 748.

Gediegen Antimon findet sich nach A. Weisbach (1) auf Gängen in silurischem Thonschiefer auf der etwa 70 Meilen von Quebeck (Canada) entfernten Russelgrube. Antimon.

V. v. Zepharovich (2) bezeichnet das der Formel FeAs entsprechende Arseneisen aus der Sideritlagerstätte der Lölling, bei Hüttenberg in Kärnthen als Löllingit, und das Arseneisen Fe_4As_3 (Kengott's Löllingit) als Leukopyrit. Arsenide.
Löllingit und
Leukopyrit. Das letztere Mineral findet sich auch in einem späthigen Siderit auf dem Schwarzgrubner Gang in Pribram; es enthält nach einer Analyse von W. Mrázek, welche Zepharovich (3) mittheilt: A im Ganzen; B nach Abzug von FeS_2 , FeAs :

	S	As	Sb	Fe	Co	Quarz	Summe
A	4,21	57,90	3,49	31,46	0,34	2,58	99,98.
	Leukopyrit		Mispickel		Quarz		Summe
B		75,92		21,48		2,58	99,98.

Zepharovich (4) theilt ferner eine Anzahl von R. Helmhacker und von E. Boricky ausgeführter Analysen des Schwefelantimonblei's von Pribram mit. Von zehn Analysen ergaben sieben die Zusammensetzung des Boulangerits, 3PbS , SbS_3 , eine die des Jamesonits, 2PbS , SbS_3 , und zwei die einer Mittelstufe. Der wie es scheint nur am Eusebi-Gänge vorkommende Jamesonit läßt sich von dem faserigen Boulangerit ohne Analyse nicht mit Sicherheit unterscheiden; er bildet plattenförmige oder sphäroidische, von körnigem Galenit eingeschlossene Parthien mit deutlich entwickelter feinfaseriger Textur. Auf dem Adalberti-Gänge finden sich dichte, faserige, nadel- und haarförmige, durch Uebergänge verbundene Abänderungen des Boulangerits, ähnlich wie sie für den Jamesonit bekannt sind. Sulfuride.
Boulangerit
und
Jamesonit.

(1) Aus den Verh. des Bergm. Vereins zu Freiberg in der Berg- und Hüttenm. Zeit. XXVI, 114 in Jahrb. Min. 1867, 609. — (2) Aus d. Verh. der k. russ. min. Ges. zu St. Petersburg. [2] III, 24 in Jahrb. Min. 1867, 715. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 45. — (4) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 30; Wien. acad. Anz. 1867, 169.

Monaghinit.

G. vom Rath (1) ermittelte die Krystallform des Monaghinites von der Grube Bottino in Toskana. Das Mineral krystallisirt nicht rhombisch, wie Q. Sella (2) fand, sondern monoklinometrisch, mit dem Axenverhältniß der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,361639 : 1 : 0,116825 und dem schiefen Axenwinkel = $92^{\circ}19'42''$. Die sehr kleinen flächenreichen Krystalle erscheinen als gestreifte Prismen von theils gerundeter, theils etwas breiter Form und haben mit manchen Varietäten des Antimonglanzes Aehnlichkeit; auch sind sie wie dieser zuweilen geknickt oder gekrümmt. Vom Rath beobachtete an denselben 21 verschiedene Flächen, unter welchen $\infty P \cdot \infty P^{\frac{1}{2}}$ bis $\infty P3 \cdot \infty P \infty \cdot \infty P \infty \cdot 0P$. — $P \infty$ bis — $28 P \infty \cdot + \frac{1}{2} P \infty$. — $2P2$. Es ist die Neigung von $\infty P \infty$: — $2P \infty$ = $124^{\circ}30'$; $\infty P \infty$: — $P \infty$ = $110^{\circ}0'$; $\infty P \infty$: ∞P = $160^{\circ}8'$. Häufig sind die Krystalle zu Zwillingen verwachsen und haben dann bei symmetrischer Ausbildung rhombischen Habitus. Spaltbarkeit zeigte sich nur parallel $\infty P \infty$. — Spec. Gew. 6,339 bis 6,345. Die Analyse führt zu der schon von Bechi (3) aufgestellten Formel $4PbS, Sb_2S_3$:

S	Sb	Pb	Cu	Fe	X*)	Summe
16,97	18,87	61,47	0,89	0,28	0,82	98,25.

*) Unersetztes.

Glaukodot.

G. Tschermak (4) theilt eine von E. Ludwig ausgeführte Analyse des Glaukodots von Hakansbö in Schweden mit. Das Mineral hat die Form des Arsenkieses und steht im Kobaltgehalt zwischen dem Glaukodot von Huasko und den (von Tschermak als Danaite unterschiedenen) kobaltärmeren Kobaltarsenkiesen. Die Analyse ergab die der Mischung $(FeAsS)_2 (CoAsS)_4$ entsprechende Zusammensetzung :

(1) Pogg. Ann. CLXXXII, 373; Jahrb. Min. 1868, 854. — (2) Jahresber. f. 1862, 712. — (3) Jahresber. f. 1852, 845. — (4) Wien. acad. Ber. LV (1. Abth.), 447; im Ansa. Jahrb. Min. 1867, 712; vorl. Anz. Wien. acad. Anz. 1867, 72; J. pr. Chem. C, 445; Jahrb. Min. 1867, 477; Instit. 1867, 287.

S	As	Fe	Co	Summe
19,80	44,03	19,34	16,06	99,23.

F. v. Kobell (1) analysirte den Glaukodot von Hakansbö ebenfalls und fand :

S	As	Fe	Co	Ni	SiO ₂	Summe
19,85	44,30	19,07	15,00	0,80	0,98	100,00.

J. L. Smith (2) untersuchte Fahlerz (Tetrahedrit), welches von E. T. Cox in den Kelloggmines bei Little Rock in Pulaski Co., Arkansas, neben Tennantit, Nakrit und anderen Mineralien aufgefunden wurde. Das sehr flächenreiche Fahlerz (spec. Gew. 4,78 bis 5,08) enthält nach zwei Analysen :

	Sb	S	Cu	Fe	Zn	Ag	As	Summe
I.	26,50	26,71	36,40	1,89	4,20	2,30	1,02	99,02
II.	27,01	25,32	33,20	0,82	6,10	4,97	0,61	98,03.

Fahlerz.

C. W. Paykull (3) analysirte Fahlerz, welches als große Seltenheit im graugrünen Malakolit eingewachsen in Långban's Gruben in Wermland sich findet. Es hat das spec. Gew. 4,97 und enthält, neben Spuren von Blei und Arsen :

S	Sb *)	Ag	Cu	Fe	Zn	Summe
23,32	28,76	10,00	30,04	1,86	6,02	100,00

*) Aus dem Verlust.

Derbes braunschwarzes Fahlerz (Polytelit) aus der Foxdal Silber-Bleigrube auf der Insel Man enthält nach Forbes (4) (Härte 3,5, spec. Gew. 4,97) :

S	Sb	Ag	Cu	Fe	Zn	Pb	X *)	Summe
27,48	24,85	13,57	22,62	4,80	4,65	1,48	0,34	99,74.

*) Quarz.

H. Credner (5) theilt die von A. Trippel ausgeführten, indessen nicht unter sich übereinstimmenden Ana-

Schwarz-
kupferers
und Nakrit.

(1) J. pr. Chem. CII, 409; Chem. Cent. 1868, 1040; Bull. soc. chim. [2] X, 25; Instit. 1868, 109. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIII, 67; J. pr. Chem. CI, 497. — (3) Aus Oefvers. af akad. Förhand. (1866) XXIII, 85 in J. pr. Chem. C, 62; Bull. soc. chim. [2] VIII, 41. — (4) In der S. 792 angeführten Abhandlung. — (5) Aus dem Report of the American Bureau of mines, New-York 1866 in Jahrb. Min. 1867, 612.

lysen einiger Kupfererze aus den Gruben von Ducktown in Tennessee mit. A giebt die Zusammensetzung von Schwarzkupfererz (*black oxyd of copper*) und B die des Rahtits, welches letztere Mineral schon von Tyler und Shepard (1) analysirt wurde :

	S	Fe	Cu	Zn	Cd	CuO	Fe ₂ O ₃	X *)	Summe
A { a	18,75	0,93	71,91	—	—	5,75	1,50	0,72	99,56
b	25,40	26,55	41,00	—	—	3,80	0,63	1,78	99,17
B { c	30,44	11,38	3,68	54,50	Spur	—	—	—	100,00
d	34,18	19,82	9,82	36,50	0,36	—	—	—	100,68

*) Lösl. Kupfer- und Eisensulfat.

Enargit.

Nach einer Mittheilung von Zepharovich (2) fand J. v. Pettko auf der Gabe-Gottes-Grube unweit des am Fusse des Matragebirges gelegenen Bergorts Parad krySTALLisirten Enargit, der nach einer Analyse von Bittsanský 6 pC. Antimon enthält :

S	As	Sb	Cu	Summe
32	14	6	47	99.

Pyrit.

Ch. Mène (3) analysirte eine Anzahl gelber und weißer Pyrite von verschiedenen Fundorten Frankreichs mit nachstehendem Resultat (im Mittel mehrerer Analysen). I aus der Champagne; kugelförmige und länglich runde Stücke; II weißer, etwas gelblicher Pyrit aus dem oolithischen Eisenstein von Villebois und Serrières (Ain); III leicht efflorescirender weißer Pyrit von Sail-les-Bains bei Couzan (Loire); IV weißer Pyrit aus den Ammoniten von Beauregard, Mazonay und Laverpillière; V Pyrit aus den Steinkohlen a von Creuzot und b von Sainte-Étienne; VI bituminöser Pyrit von Oise und Aisne; VII gelber nicht efflorescirender Pyrit von Chessy und von Saint-Bel (Rhône); VIII Pyrit aus den Eisenerzen von Lavoulte; IX gelber Pyrit a von Allevard, b von Gard, c von Aude; X Pyrit a von der Insel Elba, b von Conflens (Ariège), c von Allier (Isserpent).

(1) Jahresber. f. 1866, 917. — (2) Aus der Zeitschr. Lotos, Febr. 1867 in Jahrb. Min. 1867, 477. — (3) Compt. rend. LXIV, 867; Chem. Centr. 1868, 527.

	Spec. Gew.	S	Fe	HO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Alkal. (Verlust)	Kohlensa. Kalk	Bitum. Substanz
I.	4,175	46,4	40,9	2,1	8,4	1,7	0,5	—	—
II.	4,182	48,2	42,0	1,4	5,8	1,3	—	0,7	0,4
III.	4,208	50,2	43,4	2,9	2,6	0,2	0,5	—	—
IV.	4,206	50,7	44,0	0,9	3,2	0,5	0,2	—	0,1
V. {a	4,180	49,1	42,5	0,9	5,8	0,8	0,4	—	0,3
b	4,180	48,4	42,3	0,6	6,5	1,0	0,6	—	0,3
VI.	4,176	44,8	38,9	1,7	11,3	2,4	0,5	0,3	—
VII.	4,620	46,5	39,3	0,1	9,9	3,8	0,2	—	—
VIII.	4,760	48,7	42,9	0,07	6,98	0,82	0,2	0,02	0,25
IX. {a	4,750	48,5	42,1	0,4	6,5	2,0	0,5	—	—
b	4,720	48,7	42,0	0,2	7,0	1,1	—	—	—
c	4,742	49,1	43,5	0,2	6,0	1,0	0,2	—	—
X. {a	4,800	52,2	43,5	—	4,0	0,1	0,2	—	—
b	4,810	52,4	43,1	0,2	3,5	0,7	0,1	—	—
c	4,803	52,7	44,2	0,2	2,5	—	0,4	—	—

A. E. Nordenskjöld (1) analysirte Eukairit und Berzelianit aus der Kupfergrube Skrikerum, Provinz Calmar, so wie neues, als Crookesit bezeichnetes thalliumreiches Mineral von demselben Fundort. Der Eukairit bildet kleine undurchsichtige silberweiße bis bleigraue Körner von der Härte 2,5 und dem spec. Gew. 7,48 bis 7,51; Die Analyse (A, a b) führt, wie die von Berzelius, zur Formel (Eu, Ag)Se. — Der Berzelianit ist ein schwarzes oder schwarzblaues krystallinisches Pulver, von dem spec. Gew. 6,71; die Analyse (B, c d) stimmt nahezu mit der Formel (Cu₃Ag₉)Se. Das Crookesit bildet bleigraue dichte Massen von der Härte des Kupferglanzes und dem spec. Gew. 6,9; die Analyse (C, e f g) entspricht der allgemeinen Formel (EuTlAg)Se.

Selenide.
Eukairit,
Berzelianit
und
Crookesit.

	Cu	Ag	Fe	Tl	Se	Summe
A {a	24,86	42,57	0,35	Spur	—	—
b	25,83	44,21	0,36	Spur	32,01	102,41
B {c	53,14	4,73	0,54	0,38	39,85	98,64
d	52,15	8,50	0,35	Spur	38,74	99,74
C {e	46,11	1,44	0,63	18,55	—	—
f	46,55	5,04	0,36	16,27	30,86	99,08
g	44,21	5,09	1,28	16,89	32,10	99,57

(1) In der S. 274 angeführten Abhandlung, wo Ann. Chem. Pharm. CXLV, 127 zu lesen ist.

Wasser-
freie
Oxyde.
Quarz.

G. Jenzsch (1) hat eine Zusammenstellung der am Quarz beobachteten Fälle regelmässiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen gegeben und die krystallonomischen Beziehungen derselben erörtert.

Feuerstein.

K. Frisch (2) fand für den weissen Ueberzug A und für die innere schwarze Masse (den Kern) B eines Feuersteins von der Insel Rügen die Zusammensetzung :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NaO	Summe
A	97,91	0,75	0,53	0,66 *)	99,85
B	99,18		0,54	0,28	100,00

*) Mit einer Spur Kali.

Itacolumit
(Articulit).

Ch. M. Wetherill (3) hat einige Versuche mit Itacolumit angestellt, um die Ursache der eigenthümlichen Beweglichkeit dieses Quarzgesteins zu ermitteln, von der man bis jetzt annahm, daß sie auf einer Einlagerung von Talk oder Glimmer zwischen dem blätterigen Gefüge beruhe. Der Itacolumit findet sich im Ural, in Brasilien und in den Vereinigten Staaten (Georgia und Nord-Carolina); meist in Begleitung von Diamant. Das am Saraw Mount, Stokes C., Nord-Carolina vorkommende hellgelbe Mineral ergab bei der Analyse (spec. Gew. = 2,61, nach der Entfernung der Luft aus den Poren im Vacuum = 2,69) :

SiO ₂	Fe ₂ O ₃ *)	CaO	HO	Summe
95,89	2,78	0,84	0,17	99,68

*) Neben Spuren Kali, Natron, Magnesia und Manganoxydul.

Der nach einer Richtung leicht in Platten spaltbare, sehr poröse Itacolumit enthält spärliche aber gleichgrosse, die Spaltbarkeit bedingende Glimmerblättchen; der Hauptbestandtheil (Quarz) erscheint unter dem Mikroskop als feine, scharfkantige Körner, welche durch Schlämmen sich nicht vollständig von den Glimmerblättchen trennen lassen und die Härte des Achats besitzen. Die Biegsamkeit verdankt der Itacolumit unzähligen kleinen, gleichförmig in der Masse vertheilten Kugelcharnieren, deren Spiel unter dem

(1) Pogg. Ann. CXXX, 597. — (2) J. pr. Chem. CII, 128. —
(3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 61; J. pr. Chem. CIII, 377.

Mikroskop an Dünnschliffen wahrnehmbar ist. Man erkennt traubenartig zusammengehäufte, mit Höhlungen oder Versprünge versehene und, wie es scheint, durch Kieselerdehydrat verkittete Sandkörner, die erst beim Umdrehen durch den knarrenden Ton zeigen, daß sie in einander verschränkt sind.

In Magneteisen aus zersetztem Chrysotil von Pre-Magneteisen. gratten in Tyrol fand Th. Petersen (1) nach Abzug von 0,28 pC. unlöslichem Rückstand :

Spec. Gew.	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO	X *)	Summe
5,167	68	29,32	1,76	—	100,00

*) Spuren von Manganoxyd, Chromoxyd und Titansäure.

Rammelsberg (2) kommt durch eine erneute Ana-Franklinit. lyse des Franklinits zu der von v. Kobell (3) aufgestellten Formel RO, R₂O₃ oder speciell $\frac{2}{5}$ MnO, $\frac{3}{5}$ ZnO, Fe₂O₃. Im Mittel wurde erhalten :

Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	ZnO	Summe
66,05	12,23	21,88	100,16.

Melaconit (4) hat nach N. St. Maskelyne (5) mono-Melaconit, Tenorit. klinometrische Krystallform. An glänzenden, dunkelstahlgrauen Krystallen beobachtete Derselbe die Combination der Flächen $\infty P \infty . 0 P . P \infty . \pm P . 6 P \infty . 6 P 6$; das Axenverhältniß der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,4902 : 1 : 1,3604 und den schiefen Axenwinkel = 80°28'. Die Krystalle sind gewöhnlich zu Zwillingen (mit $\infty P \infty$ als Zwillingsebene) verwachsen, besitzen Spaltbarkeit nach $\pm P$ und noch leichter nach $0 P$, brechen aber sonst muscheligh. Härte etwas über 4; spec. Gewicht = 5,82527. — Die blätterigen Krystalle des Tenorits spalten sich nach Maskelyne leicht unter einem Winkel von etwas über 72°. Gegen polarisirtes Licht ver-

(1) Jahrb. Min. 1867, 836. — (2) Pogg. Ann. CXXX, 146; Bull. soc. chim. [2] X, 247. — (3) Jahresber. f. 1866, 922. — (4) Jahresber. f. 1865, 877. — (5) Rep. 85. Br. Assoc., Notices and Abstracts 33; J. pr. Chem. CI, 503; Jahrb. Min. 1867, 716.

halten sie sich wie parallel der optischen Axe geschnittene Turmalinplatten.

Anatas.

Wöhler (1) beobachtete das Vorkommen von Anatas in einem oolithischen Eisenerz aus der Steinkohlenformation von Cleveland in England. Das grünlich-graue, aus kohlen. Eisenoxydul und Thon bestehende Erz hinterläßt bei der Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge einen feinen Sand, in welchem sich unter dem Mikroskop schwarze stark glänzende Krystalle von Anatas erkennen lassen.

Titaneisen.

D. Forbes (2) fand für Titaneisen, welches sich in den basaltischen Gesteinen des Süd-Staffordshire Kohlenreviers findet, A im Ganzen, B nach Abzug des Gehalts an Silicaten und entsprechend des Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$:

Spec. Gew.	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	X *)	Summe
A	4,69	21,87	41,93	0,67	2,25	1,71	0,67	80,90
B	—	34,28	65,72	—	—	—	—	100,00

*) Unlös. Silicate.

R. D. Silva (3) untersuchte schwarzen, feinkörnigen Titaneisensand von der portugiesischen Insel Santiago (Cap Vert) und fand A. für den magnetischen, im wesentlichen aus Titaneisen bestehenden Theil, B. für den nicht magnetischen, Rutil, Smirgel und ein Kalk-Thonerdesilicat enthaltenden Theil (neben Spuren von Mangan):

Spec. Gew.	TiO_2	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	MgO	X	Summe
A	4,762	21,46	—	18,84	54,07	—	2,20	2,13	1,20
B	3,434	19,22	31,20	—	18,84	10,50	4,45	0,50	15,12

Die von E. Calberla (4) ausgeführte Analyse eines Titaneisenerzes (Trappeisenerzes) aus dem Nephelindolerit des Löbauer Berges ergab A. analytisches Resultat, B. Berechnung unter der Annahme, daß das Mineral ein Gemenge von Trappeisenerz (oder titanhaltigem Magneteisenerz) mit Augit, Apatit und kohlen. Kalk sei:

(1) Aus den Göttinger gelehr. Anz. 1867, 274 in Jahrb. Min. 1868, 202. — (2) In der S. 792 angeführten Abhandlung. — (3) Compt. rend. LXV, 207; Bull. soc. chim. [2] VIII, 418. — (4) Aus den Sitzungsber. der Isis in Dresden 1866, 136 in Jahrb. Min. 1867, 479.

	Ti_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	PO_3	SiO_2	X*)	Summe
A	11,79	33,78	20,22	16,57	2,24	11,31	4,23	100,18

	Trappeisenerz	Augit	Apatit	Kohlens. Kalk	Verlust	Summe
B	66,359	21,862	5,292	4,475	2,012	100,00

*) Fluor, Kohlensäure und Verlust.

J. C. Igelström (1) nennt ein in serpentinhaltigem Kalkstein auf der Langbans-Eisengrube sich findendes Magnesia-Eisenoxdhydrat wegen seiner Eigenschaft, sich im Feuer goldähnlich zu färben, Pyroaurit. Das Mineral, dessen Kohlensäuregehalt als Beimischung zu betrachten ist, bildet weisse, halb durchscheinende hexagonale Tafeln und enthält:

Wasser-
haltige
Oxyde.
Pyroaurit.

MgO	Fe_2O_3	HO	CO_2	Summe
34,04	23,92	34,56	7,24	99,76.

G. J. Brush (2) erkannte ein in den Eisengruben von Salisbury, Connecticut, in zolldicken Lagen auf Brauneisenerz vorkommendes faseriges Eisenoxdhydrat als identisch mit Hermann's Turgit oder Breithaupt's Hydrohämatit. Das nur schwierig von dem wasserfreien Hämatit zu unterscheidende Mineral hat die Härte 5,5, das spec. Gew. 4,14 und nach Ch. S. Rodman die der Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ entsprechende Zusammensetzung:

Turgit.

Fe_2O_3 *)	Mn_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	X**)	HO	Summe
91,36	0,61	0,75	0,23	1,83	5,20	99,98

*) Mit Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kobaltoxyd. — **) In Säuren Unlösliches.

G. Schnitzer (3) analysirte sog. österreichischen Bauxit, der zur Gewinnung verschiedener Thonerdepräparate dient. I. Weißer Bauxit (Wochninit) aus Feistritz in Krain (4); II. gelber und III. rothbrauner Bauxit von demselben Fundort; IV. hellbrauner und V. dunkelbrauner Bauxit von Pitten bei Wiener-Neustadt:

Bauxit.

(1) Aus Oefvers. af Ak. Forh. (1866) XXII, 605 in Jahrb. Min. 1867, 607. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 219; Jahrb. Min. 1868, 352; J. pr. Chem. CIII, 383; Bull. soc. chim. [2] IX, 314; Chem. News. XVII, 56. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 329; Chem. Centr. 1868, 32. — (4) Vgl. die Analyse desselben Minerals von Lill im Jahresber. f. 1866, 923.

	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ *)	HO	Summe
I.	64,6	2,0	7,5	24,7	98,8
II.	54,1	10,4	12,0	21,9	98,4
III.	44,4	30,3	15,0	9,7	99,4
IV.	53,0	24,2	7,5	13,1	97,8
V.	44,1	37,2	4,7	12,0	98,0

*) und Thon.

Partzit.

A. Arents (1) bezeichnet ein von A. F. W. Partz in den Blind Spring mountains, Mono County, Californien aufgefundenes Silbererz als Partzit. Es bildet amorphe glanzlose Massen von muscheligem bis ebenem Bruch, gelblichgrüner, schwärzlichgrüner oder schwarzer Farbe, der Härte 3 bis 4 und dem spec. Gew. 3,8. Die Zusammensetzung entspricht der Formel (CuO, AgO, PbO, FeO)₃, SbO₃ + 3 HO :

SbO ₃	CuO	AgO	PbO	FeO	HO	Summe
47,65	32,11	6,12	2,01	2,33	3,29	93,51.

Wasser.
Freie
Silicate.
Disthen.

Fr. v. Kobell (2) hat Beobachtungen über das Verhalten des Disthens im Stauroscop und die dabei wahrnehmbaren nicht drehbaren Kreuze mitgetheilt.

Hyalophan.

J. C. Igelström (3) untersuchte Hyalophan, welcher sich neben Manganepidot (S. 983) in den Jakobsberger Mangangruben in Wermland findet. Das in Blätterdurchgang, Härte u. s. w. einem gewöhnlichen rothen Feldspath gleichende Mineral von der Zusammensetzung A. bildet mehrere Linien breite Adern in einem grauweißen kieseligen Muttergestein B, welches letztere aus derbem Hyalophan mit geringerem Barytgehalt besteht :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	X *)
A	51,14	22,86	9,56	4,28	3,10	9,08
B	50,90	21,09	3,50	13,30	—	11,21

*) Alkalien und Verlust.

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 362; J. pr. Chem. CII, 378; Jahrb. Min. 1867, 476; Chem. Centr. 1867, 784; Bull. soc. chim. [2] X, 25; Inst. 1868, 152. — (2) Jahrb. Min. 1867, 606. — (3) In der S. 983 angeführten Abhandlung.

H. How (1) untersuchte ein dem Wichtyn nahestehendes Mineral von Cornwall in Neu-Schottland. Dasselbe war etwas glasglänzend, blauschwarz, von muscheligem Bruch und der Härte 7,5, dem spec. Gew. 2,823. Die Analyse ergab :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO *)	MnO	CaO	MgO	KO **)	Summe
55,12	15,17	16,62	0,19	5,12	3,33	8,08	98,58

*) Mit etwas Eisenoxyd. — **) Mit Spuren von Natron.

Wichtyn.

Mangan-epidot.

Manganepidot (Piemontit) aus den Mangangruben bei Jakobsberg, Kirchspiel Nordmark in Wermland, wurde von Igelström (2) analysirt. Das Mineral findet sich dort in kirschrothen bis blutrothen, deutlichen sechsseitigen Prismen des monoklinometrischen Systems und enthält im Mittel zweier Analysen, entsprechend der Formel $3(3\text{RO}, 2\text{SiO}_2) + 4\text{R}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Summe
33,81	18,58	12,57	4,85	26,46	8,04	99,31.

Derselbe (3) bezeichnet ein in erbsengroßen Drüsen in grauem Chlorit eingesprengtes Mineral aus Langbans Eisengruben in Wermland als Cataspilit. Es hat die Krystallform des Cordierits und scheint eine Verwandlung desselben zu sein. Es ist aschgrau, in dünnen Kanten durchscheinend, an der Luft nach und nach roth werdend; Härte 2,5. Die Analyse ergab die der Formel $3(3\text{RO}, \text{SiO}_2) + 5(\text{R}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$ entsprechende Zusammensetzung :

SiO ₂	Al ₂ O ₃ *)	CaO	MgO	KO	NaO	X **)
40,05	28,95	7,43	8,20	6,90	5,25	8,22-1,0.

*) Mit etwas Eisenoxyd. — **) Glühverlust.

Cataspilit.

Malakolith.

K. Haushofer (4) untersuchte Malakolith, welcher sich bei Gefrees, Hof und anderen Orten des Fichtelgebirges in ziemlich umfangreichen Nestern den krystallini-

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 336. — (2) Aus Oefversigt af Vetensk. Akad. Förhandl. 1867, Nr. 1, 11 in J. pr. Chem. CI, 432; Jahrb. Min. 1868, 203; Chem. Centr. 1868, 624; Bull. soc. chim [2] IX, 57. — (3) In der unter (2) angeführten Abhandlung. — (4) J. pr. Chem. CII, 85; Jahrb. Min. 1868, 355; Chem. Centr. 1868, 736.

schen Schiefern und Diabasen eingelagert findet. Das Mineral bildet unrein gelblichweiße bis grünlichgraue kristallinische Aggregate von der Härte 5,5 und dem spec. Gew. 3,285. Die Analyse entspricht der Pyroxenformel $3\text{RO}, 2\text{SiO}_3$, wenn man den Eisengehalt als Oxydul berechnet und die geringe Menge von Thonerde aus der Beimengung eines thonerdehaltigen Silicats ableitet.

SiO_2	MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe
54,00	15,31	25,46	0,27	4,20	0,62	99,86.

Granat. L. R. v. Fellenberg (1) analysirte A kugelförmigen, hell apfelgrünen Granat von Zermatt; spec. Gew. 3,797; und B den als „Granatfilz“ bezeichneten weißen, asbestartigen, auf diesem Granat vorkommenden Ueberzug; spec. Gew. 3,002.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
A	85,80	0,85	29,50	1,04	32,10	0,90	0,52	100,71
B *)	85,79	0,89	18,11	1,29	7,44	27,66	9,32	100,00

*) Nach Abzug von 1 pC. Magnetisen.

Aus der Formel des Granats, $3\text{CaO}, \text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_3$ und der des Granatfilzes $5[3(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO})\text{SiO}_3] + 2[(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\text{SiO}_3] + 9\text{aq.}$ ergibt sich, daß letzterer aus ersterem durch Aufnahme von Wasser und Magnesia und durch Verlust aus Eisenoxyd entstanden ist.

Staurolith. Staurolith von Nordmark's Gruben in Wermland, in chocoladebraunen Krystallen von dem spec. Gew. 3,54 und der Härte 6,25, enthält nach C. W. Paykull (2), entsprechend der Formel $8\text{R}_2\text{O}_3, 9\text{SiO}_3$:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Glühverlust
86,05	85,18	13,73	11,51	2,51.

Kryophyllit, Lepidomelan. Nach J. P. Cooke jun. (3) finden sich in dem Granit von Rockport, Massachusetts, gleichzeitig mit dem Dana-

(1) Jahresber. der 51. Vers. der schweiz. naturf. Ges. in Rheinfelden 1867, 39; Jahrb. Min. 1868, 745. — (2) In der S. 795 angeführten Abhandlung. — (3) Sil. Am. J. [2] XLIII, 217; J. pr. Chem. CI, 468; Jahrb. Min. 1868, 201; Chem. Centr. 1867, 672; Bull. soc. chim. [2] IX, 215.

lit (1) zwei Glimmerarten und ein zirkonartiges Mineral. Kryophyllit,
Lepidomelan.
 Von den Glimmern ist der eine eine neue Species, die wegen ihrer Schmelzbarkeit und blätterigen Structur Kryophyllit genannt wird, die andere ist Lepidomelan. Der Kryophyllit krystallisirt in sechsseitigen, oft zwei Zoll langen Prismen, welche vollkommene basische Spaltbarkeit und zwei optische Axen besitzen, deren Winkel zwischen 55 und 60° variirt. Die Gleichförmigkeit der beiden Ringssysteme in Gestalt und Farbe zeigt, daß die Krystalle dem rhombischen System angehören. Die Farbe des Minerals ist in der Richtung der Hauptaxe dunkel smaragdgrün und so tief, daß nur ganz dünne Blätter durchsichtig sind, in der Richtung der Nebenaxen ist sie bräunlichroth. Strich hellgrau ins Grünliche; Glanz harzartig auf den Spaltungsflächen, Härte 2 bis 2,5; spec. Gew. 2,909. Die Analyse ergab neben Spuren von Natron und Rubidiumoxyd im Mittel, entsprechend der allgemeinen Formel RO, SiO_2 oder $\frac{1}{2}(3RO) + \frac{1}{2}R_2O_3 + 3SiO_2$:

SiO ₂	SiF ₂	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	KO	LiO	Summe
51,49	3,42	16,77	0,34	1,97	7,98	0,76	13,15	4,06	99,94.

Der neben dem Kryophyllit vorkommende Lepidomelan krystallisirt ebenfalls in sechsseitigen Prismen, an welchen sich aber die Lage der optischen Axen wegen der Undurchsichtigkeit nicht erkennen läßt. Die Spaltbarkeit ist weniger ausgesprochen als bei anderen Glimmerarten und die Blätter sind kaum elastisch; die Farbe ist schwarz, der Strich dunkelgrün, die Härte etwa 3, das spec. Gew. 3,169. Die Analyse ergab (neben Spuren von Natron und Rubidiumoxyd) im Mittel, entsprechend der Formel $2RO, SiO_2$:

SiO ₂	SiF ₂	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	KO	LiO	HO	Summe
39,55	0,62	16,73	0,60	12,07	17,48	0,62	10,66	0,59	1,50	100,42.

Das eben erwähnte zirkonartige Mineral ist nach Cyrillit
(Malakon). Cooke wahrscheinlich identisch mit Malakon, nach einer

genaueren Untersuchung von W. J. Knowlton (1) ist dasselbe aber eine neue, wegen der Krümmung der Endflächen Cyrtolit genannte Species. Die Form der braunrothen Krystalle gleicht der des Zirkons von Expailly; das spec. Gew. fand Cooke = 3,985 bis 4,04, geglüht 4,095; Knowlton = 3,850 bis 3,970; Härte vor dem Glühen 5 bis 5,5, nach dem Glühen 7 bis 7,5. Die Zusammensetzung ist A nach der unvollkommenen Analyse von Cooke, B, C, D und E nach vier Bestimmungen Knowlton's (neben Spuren von Kupfer, Mangan, Magnesia und Fluor):

	A	B	C	D	E
Kieselerde	27,90	26,29	26,37 *)	26,48 *)	26,18
Zirkonerde	66,93	61,33	61,00	60,00	64,60 **)
Cermetalle	—	2,24	1,80	2,19	1,40
Eisenoxyd	2,57	—	—	—	—
Eisenoxydul	—	3,65	3,63	3,60	—
Uranoxyd	—	—	1,94	2,83	1,40
Zinn	—	0,35	0,70	0,35	0,41
Wasser	2,19	4,58	4,55	4,55	4,58
	99,59	98,44	100,00	100,00	98,97.

*) Durch Differenz. — **) Zirkonerde und Eisenoxydul.

Gadolinit.

Nach Messungen, die P. Waage (2) mit grossen und gut ausgebildeten Krystallen von Gadolinit (aus einem Gange in der Nähe von Hiteró) ausgeführt hat, gehört dieses Mineral dem monoklinometrischen System an. Die gewöhnliche Combination ist das Prisma ∞P mit der Pyramidenfläche; ausser diesen treten noch auf $\infty P 2. \infty P \infty. \pm P 2. \pm \frac{1}{2} P \infty. P \infty. \frac{1}{2} P \infty. 0 P$. Das Axenverhältniss ist a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,6249 : 1 : 1,31713; die Neigung von $0 P$: ∞P = $90^{\circ}29'$; $0 P$: $P \infty$ = $127^{\circ}12'$; $- P$: $- P$ = $121^{\circ}11'$; $- P$: $+ P$ = $136^{\circ}3'$; $+ P$: ∞P = $157^{\circ}48'$; $P \infty$: $P \infty$ = $105^{\circ}40'$. Mit dem Epidot stimmt der Gadolinit in seinen Winkelverhältnissen nahe überein.

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 224; Jahrb. Min. 1868, 201; J. pr. Chem. CIII, 445. — (2) Jahrb. Min. 1867, 696.

R. Th. Simler (1) bezeichnet ein in den Schweizer Helvetan. Alpen sehr verbreitetes feldspathartiges Mineral als Helvetan. Dasselbe bildet theils selbstständige, sehr dünn-schieferige Gesteine, sog. Phyllite, theils mit Quarz und Oligoklas gemengte Gesteine von gneufsartigem Habitus. Hauptfundort ist die Tödikette und ihr Ausläufer in den Freiberg des Kantons Glarus; die rothen Abänderungen sind Bestandtheile der in Graubündten und Glarus so häufigen Verrucanoschiefer. Es findet sich in länglichen Hexagonen in einem weissen Glimmerschiefer, sowie in den gneufsartigen Schieferen der Tödikette; feinblättrig, schuppig; Spaltbarkeit fast wie beim Glimmer; Härte 2,5 bis 3; spec. Gew. 2,77 bis 3,03; graugrün ins Grüne, grau ins Weißse, bräunlich bis kupferroth; Strich graulichweiß, bei der rothen Varietät röthlich; halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; schwacher Perlmutter- bis Fettglanz; dünne Schliffe zeigen im polarisirten Licht Farbenerscheinungen wie Gyps. Die Analyse ergab:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	HO	Summe
67,07	13,05	2,38	2,18	7,37	1,69	4,43	1,85	100,02.

Richterit (Manganhornblende) von Pajsberg's Eisen- Richterit. und Mangangruben in Wermland unterscheidet sich nach J. C. Igelström (2) von der von Michaelson (3) analysirten alkalireichen Hornblende von Långbanshytta nur durch einen größeren Mangangehalt. Die Analyse ergab, nach Abzug von etwas kohlen. Kalk und Magneteisen:

SiO ₂	MnO	MgO	CaO	KO + NaO	Summe
52,23	11,37	21,03	5,20	8,22	98,05.

N. v. Kokscharow (4) hat aus zahlreichen Winkel- Adular. messungen an Adularkrystallen vom Zillerthal und von Graubündten das Axenverhältniß der Grundform a (Klino-diagonale): b : c (Hauptaxe) = 1,18750 : 1,80058 : 1 und den

(1) Jahrb. Min. 1868, 348. — (2) In der S. 983 angeführten Abhandlung; auch Jahrb. Min. 1867, 478. — (3) Jahresber. f. 1864, 836. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. XI, 461.

schiefen Axenwinkel = $63^{\circ}56'46''$ abgeleitet. An dem Adular des Zillerthals wurden zwei neue positive Hemipyramiden, wahrscheinlich $^{11}/_{10} P^{99}/_5$ und $^{10}/_9 P^{20}$, und ein positives Hemidoma, $^{10}/_9 P^{\infty}$, beobachtet. Es ergeben sich keine Anhaltspunkte dafür, dass der Adular (wie vermuthet worden ist) dem triklinometrischen System angehöre (die Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden).

Feldspath.

Rammelsberg (1) giebt die nachstehende Zusammensetzung der Karlsbader Feldspath-Zwillinge, A von dem spec. Gew. 2,573, nach Seiner eigenen Analyse; B von dem spec. Gew. 2,55, nach der Analyse von C. Bulk:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	KO	NaO	BaO	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Summe
A	63,02	18,28	15,67	2,41	0,48	0,14	—	—	100,00
B	65,23	18,26	14,66	1,45	—	—	Spur	0,27	99,87.

L. R. v. Fellenberg (2) untersuchte ein feldspathartiges Mineral von unsicherem Fundort aus dem Berner Oberland. Dasselbe ist helllauchgrün oder meergrün, stark durchscheinend, von splitterigem bis schieferigem Bruch, der Härte 3,7 bis 3,8 und dem spec. Gew. 2,85. Das Mittel von vier Analysen ergibt die nachstehende, zu der Formel $4(Al_2O_3, SiO_3) + 3RO, 2SiO_3$ (worin $3HO = RO$) führende Zusammensetzung:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	KO	NaO	CaO	BaO	MgO	FeO	MnO	HO*)	Summe
	46,81	35,15	9,68	0,49	0,99	0,79	0,65	1,43	0,75	5,25	101,99.

*) als Githverlust.

J. D. Dana (3) kommt bei Betrachtungen über die Zusammensetzung und die Beziehungen der Mineralien der Feldspathgruppe zu dem Resultat, dass sowohl in der Klasse der Unisilicate als in der der Bisilicate (vgl. S. 769) die Menge der Kieselsäure ohne Aenderung des typischen Characters steigen kann (weil der Ueberschuss der Kieselsäure entweder nur accessorisch vorhanden sei, oder als Basis fungire) und dass mit der Zunahme der Kieselsäure

(1) Aus Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. XVIII, 393 in Jahrb. Min. 1867, 716. — (2) J. pr. Chem. CI, 32; Chem. Centr. 1867, 708; Jahrb. Min. 1867, 363. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 398.

Zunahme der Alkalien (besonders des Kali's) im Zusammenhang steht. — Derselbe hat ferner (1) Seine Ansicht, daß die klinometrischen Formen der Feldspathe als verzerrte reguläre, durch Würfel-, Octaëder-, Trapezoëder- und andere Flächen modificirte Dodekaëder (*clinohedrised dodecahedrons*) aufzufassen und die klinometrischen Glieder der Feldspathgruppe demnach als isomorph mit den regulär krystallisirten (Leucit) zu betrachten sind, durch die Discussion der Flächen des Orthoklases begründet.

Rammelsberg (2) fand A für den Glimmer von Utö (spec. Gew. 2,836), B für den Glimmer von Easton (spec. Gew. 2,90) die nachstehende Zusammensetzung :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	KO	NaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	Fl	HO	Summe
A	45,75	35,48	10,86	1,58	0,42	1,86	—	0,52	1,32	2,50	99,79
B	45,74	35,10	9,68	Spur	0,80	4,00	1,53	—	1,05	3,36	102,21.

Glimmer.

Bog.
Talcit.

Pisani (3) fand, wie früher schon Ulex (4), daß der Taltalit Domeyko's (5) ein Gemenge von Turmalin und Kupferoxyd ist.

P. T. Cleve und A. E. Nordenskjöld (6) bezeichnen eine Anzahl von wasserhaltigen hygroscopischen Silicaten, deren typischer Repräsentant der Hisingerit ist, als eisenhaltige Colloëdsilicate und berechnen für dieselben auf Grund der unten mitgetheilten Analysen die nachstehenden Formeln :

Wasser-
haltige
Silicate.
Colloëd-
silicate.

Hisingerit : $(2\text{RO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)_n \text{SiO}_2 + 4\text{HO}$.

Skotiolit : $(2\text{RO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)_n \text{SiO}_2 + 3\text{HO}$.

Traulit : $3\text{Fe}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2 + 10\text{HO}$.

Neotokit und Stratopeit : $(\text{MnO}, \text{FeO}, \text{MgO}, \text{PbO})_n, 5\text{SiO}_2 + 7\text{HO} + x\text{O}$.

Wittingit : $4\text{MnO}, 5\text{SiO}_2 + 9\text{HO} + x\text{O}$.

Gillingit : $(2\text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3)_n, 5\text{SiO}_2 + 9\text{HO}$.

Die Analysen ergaben : I a u. b für Hisingerit von

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 406. — (2) Aus der Zeitschr. der deutsch. geol. Ges. XVIII, 809 in Jahrb. Min. 1867, 859; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 82. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 407. — (4) Jahresber. f. 1866, 888. (5) Jahresber. f. 1863, 815. — (6) Aus Oefvers. af akad. Förhandl. (1866) XXIII, 169 in J. pr. Chem. C, 119; Bull. soc. chim. [2] VIII, 43.

Riddarhytta; II a u. b von Solbergsgrube in Norike; III von Jordäsen; IV von Långban; V von Waldemarsvik; VI von Orijeremi; VII von Degerö; VIII von Tuna-berg; IX Skotiolit von Långban; X schwarzer Mangan- kiesel von Pajsberg; XI Stratopeit von Pajsberg; XII Neo- tokit von Erik Erzgrube in Gestrikland; XIII Neotokit von Erik Mattsgrube in Gestrikland; XIV Wittingit von Bred- vik in Westgothland; XV Gillingit, a von Tamm, b von Högländ :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	HO ¹⁾	HO ²⁾	X ³⁾	PbO
I. {a	35,02	1,20	39,46	2,20	—	—	Spur	0,80	10,50	11,20	0,95	—
b	35,08	1,38	40,29	2,23	—	—	0,36	0,35	20,78	—	—	—
II. {a	35,83	—	32,14	7,08	—	—	—	3,60	10,38	11,66	—	—
b	37,55	1,17	30,57	7,00	—	—	1,41	2,91	7,21	13,11	—	—
III.	34,90	—	36,00	9,20	—	—	—	2,67	9,13	9,33	—	—
IV.	35,71	—	27,70	7,52	3,02	—	1,48	1,68	10,64	12,19	—	—
V.	33,66	—	39,90	2,30	—	—	—	2,95	11,72	9,37	—	—
VI.	36,92	—	31,87	8,92	—	—	—	2,06	7,59	13,56	—	—
VII.	34,45	0,75	33,63	1,08	—	—	2,70	2,33	7,94	11,60	1,40	—
VIII.	37,14	1,39	30,24	3,02	0,17	—	—	6,00	10,95	10,61	—	—
IX.	36,73	—	34,97	3,09	Spur	—	—	8,75	9,20	6,30	—	—
X.	35,83	—	8,20	—	29,37	—	—	8,66	10,03	6,08	—	2,13
XI.	35,05	—	1,36	—	38,49	—	0,47	5,27	9,81	6,91	—	3,31
XII.	35,79	—	10,90	13,93	20,51	—	0,52	2,44	8,48	7,29	—	—
XIII.	34,38	1,57	18,58	2,88	22,67	—	—	2,50	9,30	8,07	—	—
XIV.	39,72	—	2,06	—	34,76	—	0,69	1,21	21,98	—	—	—
XV. {a	29,85	2,96	34,23	11,66	1,17	—	0,50	3,12	10,01	5,51	—	—
b	27,88	—	31,62	18,29	—	—	—	6,95	9,99	3,93	—	—

1) über 100°. — 2) unter 100° entweichend. — 3) Unzersetztes.

Talk.

C. W. Paykull (1) fand für ein talkähnliches Mineral von Långbans Eisengrube die Zusammensetzung :

SiO ₂	MgO *)	FeO	MnO	HO	Summe
58,95	29,85	1,89	3,56	5,75	100,00.

*) Aus dem Verlust berechnet.

Das mit Magneteisen verwachsen vorkommende Mineral ist von faseriger Textur, brauner Farbe und der Härte des Kalkspaths.

H. Naschold (1) analysirte weifs und roth geflecktes **Steinmark**. **Steinmark** aus dem Porphyr des Rochlitzer Berges, welches von dem als Carnat unterschiedenen von demselben Fundort verschieden zu sein scheint. Die nachstehende Zusammensetzung deutet auf ein Gemenge von vorherrschendem Kaolin mit unzersetzten Doppelsilicaten und etwas Eisenoxydhydrat :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	KO + NaO	HO	Summe
45,09	38,18	0,19	1,79	0,21	14,26	99,67.

Nakrit aus den Kellogg mines bei Little Rock in **Nakrit**. Arkansas enthält nach der Analyse von J. L. Smith (2) :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	KO + NaO	HO	Summe
65,02	26,11	2,20	Spur	1,18	4,98	99,49.

S. W. Johnson und J. M. Blake (3) schlagen für die bis jetzt als Pholerit, Nakrit, Steinmark und Kaolin bezeichneten verwandten Mineralien den Namen Kaolinit vor und beschreiben ein Vorkommen desselben bei Summit Hill, Pennsylvanien in kleinen schuppigen Krystallen, im Wesentlichen von derselben Form, wie sie von A. Knop (4) an dem Kaolin aus dem Felsittuff von Zeisigwalde bei Chemnitz beobachtet wurde. Die Analyse des Kaolinites von Summit Hill gab :

SiO ₂	Al ₂ O ₃ *)	HO	Summe
45,93	39,81	14,02	99,76.

*) Mit Spuren von Eisenoxyd.

Nach O. C. Marsh (5) ist der von Jackson (6) unter dem Namen Ledererit beschriebene Zeolith vom Cap Blomidon in Neu-Schottland identisch mit Gmelinit, wie dies bei der Aehnlichkeit der Krystallform schon von mehreren Mineralogen vermuthet wurde. Das farblose, weisse, gelblich- bis röthlichweisse, durch Salz- oder Schwefelsäure nicht zersetzbare Mineral hat die Härte 4,5, das **Gmelinit (Ledererit)**.

(1) Aus den Sitzungsber. der Isis in Dresden 1866, 138 in Jahrb. Min. 1867, 479. — (2) In der S. 795 angeführten Abhandlung. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 851, 405. — (4) Jahresber. f. 1859, 789. — (5) Sill. Am. J. [4] XLIV, 362; Jahrb. Min. 1868, 350. — (6) Berzelius' Jahresber. XIV, 175.

spec. Gew. 2,099 bis 2,108 und läßt unter dem Mikroskop eine Menge kleiner Quarzkrystalle als Beimengung erkennen. Die Analyse ergab A unmittelbares Resultat, B nach Abrechnung von 12,37 pC. beigemengten Quarzes und dann der Formel ($\frac{1}{3}$ NaO, $\frac{2}{3}$ CaO)SiO₂ + Al₂O₃, 3 SiO₂ + 6 HO entsprechend :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	KO	NaO	PO ₅	HO	Summe
A	53,71	17,63	6,52	0,80	3,10	Spur	17,98	99,74
B	47,19	20,13	7,44	0,91	3,54	—	20,53	99,74

Tabergit.

C. W. C. Fuchs (1) fand bei einer erneuten Analyse des schon von Svanberg (2) untersuchten Tabergits von Taberg in Wermeland die nachstehende, der Formel $3[7(2 \text{ MgO}, \text{SiO}_2) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) + 10 \text{ HO}] + \text{K}(\text{Na})\text{Fl}$ entsprechende Zusammensetzung :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K	Na	HO	Fl	Summe
32,95	13,08	13,72	0,07	26,83	0,95	0,33	1,25	11,34	0,97	100,49.

Das zwischen Chlorit und Magnesiaglimmer stehende Mineral ist breitblättrig, vollkommen spaltbar, mit Perlmutterglanz bis Fettglanz auf den Spaltungsflächen. Die Farbe ist vorherrschend blaugrün, mit silberweißen bis schwärzlichgrünen Stellen. Härte 2 bis 2,5, spec. Gew. 2,813, Strich grünlichweiß.

Pennin.

L. R. v. Fellenberg (3) fand bei der Analyse des Pennins A vom Rimfischgrat, B von Zermatt die nachstehende procentische Zusammensetzung, aus welcher er für A die Formel $5(2 \text{ MgO}, \text{SiO}_2) + (3 \text{ MgO}, 2 \text{ Al}_2\text{O}_3) + 10 \text{ HO}$, für B die Formel $3(2 \text{ MgO}, \text{SiO}_2) + (2 \text{ MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3) + 6 \text{ HO}$ berechnet (4) :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	HO	Summe
A	33,12	13,25	0,60	1,52	4,69	34,04	12,87	100,09
B	33,97	11,66	—	2,49	1,81	37,60	13,57	101,10.

(1) Jahrb. Min. 1867, 822. — (2) Berzelius' Jahresber. XX, 234. — (3) Jahresber. der 51. Vers. der schweizerischen naturf. Gesellsch. in Rheinfelden 1867, 52 f.; Jahrb. Min. 1868, 746. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 933.

Dunkelgrüner Chlorit aus der Massaschlucht im Wallis von dem spec. Gew. 2,946 hat nach Demselben (1) im Mittel zweier Analysen die dem Chlorit vom St. Gotthard nahestehende Zusammensetzung :

Chlorit.
Kämmererit.
Klinochlor.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
24,85	0,45	20,70	1,00	25,00	15,31	0,60	12,05	99,96.

J. P. Cooke (2) hat an gut ausgebildeten Krystallen von Kämmererit (violetter Chromchlorit) einige Winkelmessungen ausgeführt. Die optisch-einaxigen Krystalle besitzen schwache, deutlich positive Doppelbrechung und sind dichroitisch; in der Richtung der optischen Axe lassen sie das Licht mit violetter Farbe durch, in allen zu dieser senkrechten Richtungen erscheint der ordentliche Strahl violett, der außerordentliche hyacinthroth. Ein die Kämmereritkrystalle begleitender blaß apfelgrüner Chlorit stimmt mit diesem in der Krystallform und in dem optischen Verhalten überein. Cooke macht ferner Mittheilung über Klinochlor von Texas, von Chester County (Pennsylvanien) und von Chester (Massachusetts). In den Krystallen von Texas fällt die Ebene der optischen Axen mit der Symmetrieebene zusammen, in denen der beiden anderen Fundorte ist sie senkrecht zu derselben.

Kenngott (3) kommt durch eine erneute (4) Berechnung der vorhandenen Analysen für den Pyrophyllit zu der Formel $Al_2O_3, 3SiO_2 + SiO_2, HO$ und für den Penin, Chlorit und Klinochlor zu dem allgemeinen Ausdruck $RO, 2HO + 2(RO, SiO_2)$, unter der Annahme, daß RO, SiO_2 durch Al_2O_3 (analog wie Fe_2O_3 durch FeO, TiO_2) vertretbar sei.

Corundophilit (5) (von Chester) ist nach Desclois-

Corundophilit.

(1) Jahresber. der 51. Vers. der schweiz. naturf. Ges. in Rheinfelden 1867, 47; Jahrb. Min. 1868, 746. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 201. — (3) J. pr. Chem. CI, 17; Chem. Centr. 1867, 886. — (4) Jahresber. f. 1862, 750. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIV, 283. Desclois aux

zeaux's Untersuchung ein in verwachsenen Krystallen ausgebildeter Klinochlor.

Prehnit.

H. Laspeyres (1) untersuchte grünlichweißen, concentrisch strahligen oder faserigen Prehnit, der sich mit Kalkspath und Analcim in dicken Krusten im Gabbro vom Norheimer Eisenbahntunnel an der Nahe oberhalb Münster am Stein findet. Die Analyse ergab die nachstehende, zu den Formeln $2(\text{CaO}, \text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 + \text{HO}$ oder (als Orthosilicat der Trisiliciumsäure) $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{12}$ führende Zusammensetzung :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	HO	Summe
44,475	24,217	0,876	26,399	0,070	0,080	0,085	Spur	4,574	100,776.

Prehnit aus hornblendeführendem Granit von Bergbrunna bei Upsala in Schweden enthielt nach C. W. Paykull (2) :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
44,11	22,99	3,22	25,83	4,26	100,41.

Nigrescit.

F. Hornstein (3) bezeichnet ein in den Umgebungen von Steinheim bei Hanau und bei Eachersheim unfern Frankfurt in den dunkeln Abänderungen der Anamesite vorkommendes und deren Farbe bedingendes wasserhaltiges Silicat als Nigrescit. Das Mineral ist amorph, von unebenem bis splitterigem Bruch, der Härte 2 und dem spec. Gew. 2,845. Frisch ist es schön apfelgrün, an der Luft wird es aber bald grau bis schwarz, undurchsichtig, im Bruche muschelrig bis feinerdig und nach dem Trocknen leicht wie Wad. Die Analyse gab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	HO	Summe
52,29	5,14	2,59	18,11	15,71	0,23	6,29	100,36.

berichtet hier noch über das von Ihm untersuchte Verhalten einiger Glimmerarten (Margarit und Oellacherit) im polarisirten Licht. In Folge von Verwachsungen und unregelmäßiger Ausbildung waren die Erscheinungen sehr schwankend. — (1) J. pr. Chem. CII, 357; Jahrb. Min. 1868, 355; Bull. soc. chim. [2] X, 26. — (2) In der S. 975 angeführten Abhandlung. — (3) Aus Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellsch. 1867, 342 in Jahrb. Min. 1868, 202.

A. Kenngott (1) beobachtete, daß der Natrolith sowohl für sich als feines Pulver, wie nach dem Erhitzen bis zum Trübwerden alkalisch reagirt, und betrachtet dieses Verhalten als einen Beweis für die Formel $\text{NaO}, 2\text{HO} + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$. Natrolith.

L. J. Igelström (2) fand für derben, hellrothen, an den Kanten durchscheinenden Hydrotephroit von Pajsberg : Hydrotephroit.

SiO_2	MgO	MnO	Mn_2O_3	HO	Summe
28,46	11,89	53,44	0,49	5,85	100,13.

Derselbe (3) untersuchte verschiedene Abänderungen eines von Ihm Ekmanit genannten Eisenoxydulsilicate, welches sich auf der Eisensteingrube Brunsjö, Kirchspiel Grythyttan in Schweden in bedeutender Menge mit den dem Thonschiefer eingelagerten Magneteisenerzmassen findet. Das Mineral durchdringt das Erz in Adern und Bändern von dichter oder kleinblättriger Structur und zeigt im frischen Zustande graue und grüne, nach dem Verwittern schwarze Farbe. Die der Formel $2(2\text{RO}, \text{SiO}_2) + 3\text{HO}$ entsprechende Analyse ergab A für eine blättrige, grasgrüne; B für eine graulichweiße, strahlige; C für eine blättrige, lauchgrüne; D für eine kleinblättrige, in ansehnlicher Menge vorkommende Varietät : Ekmanit.

	SiO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
A	34,30	35,78	11,45	2,99	—	Spur	4,97	10,51	100,00
B	36,42	24,27	21,56	Spur	Spur	1,07	4,79	9,91	98,02
C	40,30	25,51	7,13	7,64	—	5,08	3,69	10,74	100,00
D	36,82	31,09	9,29	7,53	Spur	3,63	—	11,64	100,00.

Glaukonit des Glaukonitmergels aus dem Cenomanien von le Havre enthält nach K. Haushofer (4) : Glaukonit.

(1) Jahrb. Min. 1867, 77. — (2) Aus Oefvers. af Ak. Förh. (1866) XXII, 605 in Jahrb. Min. 1867, 607; J. pr. Chem. C, 183; Bull. soc. chim. [2] VIII, 40. — (3) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeit. XXVI, 21 in Jahrb. Min. 1867, 361; J. pr. Chem. C, 183; Bull. soc. chim. [2] VIII, 40. — (4) J. pr. Chem. CII, 38; Jahrb. Min. 1868, 360; Chem. Centr. 1868, 736.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	KO	HO	CaO, CO ₂	MgO, CO ₂	Summe
50,62	21,03	3,80	6,02	7,14	9,14	0,54	0,57	99,86.

Das ganze Gestein enthält 48 bis 49 pC. kohlens. Kalk mit Spuren von kohlens. Magnesia und -Eisenoxydul, 3 bis 4 pC. Quarz und Thon und 47 pC. Glaukonit von obiger Zusammensetzung.

Pikrolith.

L. R. v. Fellenberg (1) analysirte Pikrolith von Zermatt mit nachstehendem, der Formel $2(2\text{MgO}, \text{SiO}_2) + (3\text{MgO}, \text{SiO}_2) + 5\text{aq.}$ entsprechendem Resultat; A apfelgrüne, wachsartig glänzende; B gelblich-weiße, glanzlose und kaum durchscheinende Varietät :

Spec. Gew.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	HO	Summe
A 2,578	42,15	2,17	0,39	42,30	—	18,45	100,46
B 2,589	41,57	1,58	0,30	43,57	0,41	18,75	101,18.

Serpentin.

Faseriger schwarzgrüner Serpentin vom Riffel in Wallis hat nach Demselben (2) die Härte 3,5, das spec. Gew. 2,663 und die Zusammensetzung :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	HO	Summe
41,75	1,80	4,11	5,22	35,62	12,75	100,75.

Serpentin aus dem Malenkerthal in Graubünden, von der Härte 4 bis 5 und dem spec. Gew. 2,99, enthält nach Demselben (3) im Mittel zweier Analysen :

SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	HO	Summe
41,72	42,15	7,96	3,19	0,48	0,25	5,55	101,30.

Granatin und Achtaragdit.

R. Hermann (4) bezeichnet ein in Ostsibirien, in der Nähe der Mündung des Baches Achtaragda in den Wilui sich findendes, bisher für Serpentin gehaltenes Gestein als Granatin. Es ist derb, undurchsichtig, aschgrau von tuffartigem Ansehen, unebenem mattem Bruch, der Härte 3 und dem spec. Gew. 2,66. Aus der Analyse A

(1) Jahresber. der 51. Vers. der schweis. naturf. Ges. in Rheinfelden 1867, 58; Jahrb. Min. 1868, 747. — (2) Ebendaselbst 1867, 45; Jahrb. Min. 1868, 746. — (3) J. pr. Chem. Cl, 88; Jahrb. Min. 1867, 197; Chem. Centr. 1867, 709. — (4) Bull. de la société impér. des naturalistes de Moscon, 1867, 478.

berechnet Hermann, daß der Granat ein homogene Verbindung von 57,43 pC. Granat und 42,57 pC. Serpentin sei :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	HO	Summe
A	41,09	9,75	8,83	0,06	16,10	17,92	Spur	6,25	100,00.

Für den schon von Breithaupt (1) unter dem Namen Achtarandit beschriebenen, in Triakistetraëdern von der Form

$\frac{2\text{O}_2}{2}$ krystallisirenden Achtaragdit von Wilui fand Hermann die Härte 2,5, das spec. Gew. 2,32 und die einer Verbindung von 70,23 pC. Granat und 28,71 pC. Magnesiahydrat (MgO, HO) entsprechende Zusammensetzung B :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	CO ₂	MnO	HO	Summe
B	28,27	18,06	14,07	0,42	14,41	20,07	1,00	Spur	8,64	99,94.

Hermann (2) untersuchte ferner ein auf dem Gebiete der Hütte von Rewdansk am Ural vorkommendes und als Rewdanskit bezeichnetes Nickelerz. Das Mineral bildet undeutlich geschichtete Stücke, die leicht zu einem erdigen Pulver zerfallen. Spec. Gew. 2,77. Die der Formel $3\text{RO}, 2\text{SiO}_2 + 2\text{HO}$ entsprechende Analyse ergab, neben Spuren von Manganoxydul und Wismuthoxyd :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	NiO	MgO	HO	X *)	Summe
	82,10	3,25	12,15	18,33	11,50	9,50	18,00	99,83.

*) Sand.

Derselbe (3) hat den Ilmenorutil (4) von Neuem der Analyse unterworfen und berechnet für denselben aus den nachstehenden Zahlen die Formel $2\text{FeO}, 3(\text{Ta}_2\text{O}_5, \text{Il}_2\text{O}_5) + n\text{TiO}_2$. Die Analyse gab :

TiO ₂	$\left. \begin{matrix} \text{Il}_2\text{O}_5 \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{matrix} \right\}$	SnO ₂	SiO ₂	$\left. \begin{matrix} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{FeO} \end{matrix} \right\}$	MnO	X *)	Summe
66,90	19,64	0,89	1,87	10,18	0,77	0,30	100,05.

*) Gähverlust.

(1) Jahresber. f. 1858, 856. — (2) J. pr. Chem. CII, 405; Chem. Centr. 1868, 1089; Bull. soc. chim. [2] X, 24. — (3) J. pr. Chem. C, 100; Bull. soc. chim. [2] VIII, 42. — (4) Jahresber. f. 1857, 661.

Aeschynit.

C. Marignac (1) analysirte Aeschynit (2) (spec. Gew. 5,23) mit folgendem Resultat :

Metallsäuren	SnO ₂	ThO	CeO	LaO	DiO	YO	FeO	CaO	X*)	Summe
	51,45	0,18	15,75	18,49	5,80	1,12	3,17	2,75	1,07	99,58.

*) Glühverlust.

Die Metallsäuren scheinen ausschliesslich aus Niobsäure und Titansäure zu bestehen und im Verhältniss $2\text{Nb}_2\text{O}_5 : 5\text{TiO}_2$ vorhanden zu sein. Der Aeschynit hat demnach wie der Euxenit (3) die allgemeine Formel $5(\text{R}\Theta, \text{TiO}_2) + 2(2\text{R}\Theta, \text{Nb}_2\text{O}_5)$ und unterscheidet sich von jenem nur durch die Natur der Basen $\text{R}\Theta$.

Columbit.

Nach Phipson (4) findet sich in dem Wolfram aus der Auvergne etwas Columbit (niobs. Mangan- und Eisen-oxydul), welcher beim wiederholten Behandeln des feingepulverten Wolframs mit Königswasser und Ammoniak nebst einigen Quarzkörnern im Rückstand bleibt (5).

Molybdate.

Wulfenit (Gelbbislers).

V. von Zepharovich (6) hat Wulfenitkrystalle von Pribram beschrieben. Er beobachtete an denselben die bis jetzt nicht bekannten Prismen $\infty P^{4/3}$ und $\infty P^{6/5}$. — Heddle (7) machte Mitteilung über das Vorkommen von Wulfenit bei Lackentyre in Kirkcudbrightshire.

Phosphat, Arseniat und Antimoniat. Amphitalit.

L. J. Igelström (8) bezeichnet ein Thonerdephosphat von Horrsjöberg im Kirchspiel Ny, District Elfdal in Wermland als Amphitalit. Es findet sich, begleitet von Lazulith, Rutil, Kyanit u. s. w., in milchweissen Drusen, Adern und Streifen von unebenem Bruch ohne Blätterdurchgänge. Die Analyse ergab die der Formel $2(\text{CaO}, \text{MgO})\text{PO}_5 + 7\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{PO}_5 + 10\text{HO}$ entsprechende Zusammensetzung :

- (1) N. Arch. ph. nat. XXIX, 282; Bull. soc. chim. [2] VIII, 178. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 748; f. 1865, 897; f. 1866, 945. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 853; f. 1855, 961; f. 1865, 897; f. 1866, 946. — (4) Compt. rend. LXV, 419; J. pr. Chem. CIII, 448; Chem. Centr. 1868, 896; Bull. soc. chim. [2] VIII, 383; Chem. News XVI, 160. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1865, 899. — (6) Aus Wien. acad. Ber. LIV (1. Abth.), Juli in Jahrb. Min. 1867, 192. — (7) Phil. Mag. [4] XXXI, 253. — (8) Aus Oefvers. af Akad. Förh. (1866) XXIII, 93 in J. pr. Chem. C, 126.

PO_5	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	(FeO, MnO)
30,06	48,50	5,76	1,55	12,47	Spur.

Dufrenit,
Beraunit
und
Kakoxen.

E. Boricky (1) machte Mittheilung über die paragenetischen Verhältnisse des Dufrenits, Beraunits und Kakoxens aus der Grube Hrbek bei St. Benigna in Böhmen. Die aus dieser Grube stammenden Stufen enthalten entweder nur Dufrenit oder Dufrenit mit Beraunit oder nur Kakoxen. Der Dufrenit (Kraurit-Grüneisenstein) findet sich nur selten in unversehrten Kügelchen von drusiger Oberfläche und unrein dunkelgrüner Farbe; die am wenigsten veränderten sind entweder fast structurlos oder sie haben ein undeutlich radialstengeliges Gefüge; mit dem Fortschreiten der Veränderung wird die Textur feinfaserig oder auch concentrisch-schalig, zuweilen mit einem dem Limonit ähnlichen Kern. A giebt die Zusammensetzung des möglichst unveränderten Minerals (spec. Gew. 3,293 bis 3,872); B die der hell grünlichgrauen oder schmutzigeisiggrünen Schale (spec. Gew. 3,024):

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	FeO	PO_5	HO	Summe
A	59,82	Spur	Spur	30,06	9,38	99,30
B	57,98	Spur	Spur	32,09	9,04	99,06.

Aus dem Vergleich dieser Analysen mit denen der Dufrenite von Siegen ergibt sich, daß bei dem veränderten Mineral von Hrbek mit der Abnahme des Eisengehalts die Bildung eines sehr dünnen Stülpnosideritüberzugs und das Zurückbleiben eines an Säure reicheren Eisenoxydphosphats verknüpft ist. — Der Beraunit findet sich in breiten Nadeln und Strahlen, die unter der Loupe monoklinometrischen Habitus erkennen lassen und zunächst an die Form des Vivianits erinnern. Die sehr zerbrechlichen Krystalle sind gelblich oder hyacinthroth bis tombackbraun; die Analyse a der gelben, b der braunen

(1) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 6; Jahrb. Min. 1868, 81; Wien. acad. Anz. 1867, 188; Instit. 1867, 392.

Varietät entspricht der Formel $5 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{PO}_5 + 12 \text{HO}$, wie die frühere Analyse Tschermak's (1) :

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	NaO	PO_5	HO	Summe
a	55,8	Spur	Spur	30,2	15,1	101,1
b	55,98	Spur	Spur	28,99	14,41	99,38.

Aus den paragenetischen Verhältnissen des Dufrenits und Beraunits folgt, daß der erstere älteren Ursprungs ist und zur Bildung des sich später in Beraunit umwandelnden Vivianits gedient hat. — Der Kakoxen findet sich entweder in zusammenhängenden, sammtähnlichen Ueberzügen oder in Gruppen von kreisförmigen Ringen. Die Ueberzüge bestehen aus meist kegelförmigen Büscheln langer gelber Nadeln, die oft von einer gelblichrothen, amorphen Substanz bedeckt sind.

Barrandit
und
Sphärit.

V. v. Zepharovich (2) bezeichnet zwei bisher nicht näher untersuchte und vom Wawellit zu unterscheidende Phosphate der Thonerde und des Eisenoxyds aus den unteren silurischen Schichten des mittleren Böhmens als Barrandit und Sphärit. — Der Barrandit findet sich in den Schotterbrüchen von Cerhovic in Klüften eines Sandsteins und begleitet von jüngerem Wawellit in Halbkügelchen oder in traubigen Ueberzügen mit glatter oder durch die gekrümmten Enden der einzelnen Individuen facettirter, selten mit zart drusiger Oberfläche. Die eine Varietät ist schwach durchsichtig und glänzend, mit undeutlicher, radial-feinstengelig bis faseriger Textur, die andere ist undurchsichtig glanzlos, schmutzig-röthlich oder grünlich-grau und von radial-faseriger und concentrisch schaliger Structur. Spec. Gew. 2,576; Härte zwischen Flussspath und Kalkspath. Die von E. Boricky ausgeführte Analyse des Barrandits ergab, entsprechend der Formel $(\frac{4}{7} \text{Fe}_2\text{O}_3, \frac{3}{7} \text{Al}_2\text{O}_3) \text{PO}_5 + 4 \text{HO}$:

(1) Jahresber. f. 1864, 869. — (2) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 19; im Ausz. Jahrb. Min. 1867, 857; Wien. acad. Anz. 1867, 132; Chem. Centr. 1867, 432; Instit. 1867, 407.

PO ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	HO	SiO ₂	Summe
98,98	26,08	12,50	20,61	1,04	99,16.

Der Sphärit findet sich auf Hämatit bei Zajecon, nördlich von St. Benigna, in einzelnen oder traubig gehäuftten Kügelchen von lichtgrauer, mehr oder weniger in roth und blau übergehender Farbe. Spec. Gew. 2,53; Härte 4. Die ebenfalls von Boricky ermittelte Zusammensetzung entspricht (nach Abzug des Magnesia- und Kalkgehalts als phosphors. Salz) der Formel $5 \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{PO}_5 + 16 \text{HO}$:

PO ₅	Al ₂ O ₃	HO	MgO	CaO	SiO ₂	Summe
28,588	42,857	24,026	2,605	1,411	0,870	99,852.

J. D. Dana (1) besprach die Wahrscheinlichkeit der Identität des Turnerits mit Monazit. Turnerit.

Eine beim Ausgraben des Grundes einer Düngergrube der Domäne Waldau ausgeworfene, anfangs farblose, nach und nach auf den Bruchflächen sich lebhaft blau färbende Erdmasse ergab nach Nitschmann's von Ritthausen (2) mitgetheilte Analyse in 100 Th. : Vivianit.

HO	X ^{*)}	Y ^{**)}	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	PO ₅
2,12	2,25	88,80	1,92	2,04	1,21	0,17	0,58	0,64	0,06	0,48.

^{*)} Organische Stoffe. — ^{**)} Thon und Sand.

C. W. C. Fuchs (3) fand bei einer erneuten Analyse Pyromorphit. des schon von Sandberger (4) untersuchten sehr reinen Pyromorphits von Ems die mit der Formel $3(3 \text{PbO}, \text{PO}_5) + \text{PbCl}$ übereinstimmende Zusammensetzung (Härte 4; spec. Gew. 7,36) :

PbO	Pb	PO ₅	Cl	Summe
74,08	8,45	15,60	2,90	101,03.

E. Boricky (5) untersuchte Delvauxit, der sich, von einer graulichweißen Substanz umhüllt, in den Komorauer Schichten des unteren silurischen Systems bei Nenacovic unweit Lodenic in Böhmen findet. Das Mineral bildet knollige oder nierenförmige röthlichbraune Massen von Delvauxit.

(1) Sil. Am. J. [2] XLII, 420. — (2) J. pr. Chem. CII, 373. — (3) Jahrb. Min. 1867, 824. — (4) Jahresber. f. 1849, 772. — (5) Aus der Zeitschr. „Lotus“ in Jahrb. Min. 1867, 608.

ebenem bis muscheligen Bruch, der Härte 3,5 und dem spec. Gew. 2,696 bis 2,707. Die Analyse ergab A im Ganzen, B nach Abzug von Kieselsäure und schwefels. Magnesia als unwesentlicher Bestandtheile und dann der Formel $2 \text{CaO}, \text{PO}_5 + 5 \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 16 \text{HO}$ entsprechend:

	PO_5	SO_5	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	HO	Summe
A	18,374	0,429	2,380	1,248	6,926	50,325	20,580	100,272
B	19,346	—	—	0,410	7,292	52,989	19,962	99,99.

Phosphorit.

C. W. Gumbel (1) theilt in einem Aufsatz über das Vorkommen von Phosphorsäure in den Schichtgesteinen Bayerns die nachstehende, von Röttger ausgeführte Analyse des thonigen Phosphorits von Auerbach mit:

	PO_5	SO_5	Cl	Fl	CO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	X*)	Summe
	22,92	1,62	0,03	2,92	11,64	44,22	0,77	4,85	0,86	9,97	99,80.

*) Unlösliches (Thon, Kieselerde).

Osteolith.

A. H. Church (2) nimmt auf Grund der nachstehenden Analyse des Osteoliths von Eichen aus der Wetterau an, daß dieses Mineral mehr oder weniger zersetzter Apatit sei. Er fand (spec. Gew. 2,86):

	PCa_2O_8	CaO, CO_2	CaFl	HO	Summe
	87,25	5,70	4,92	2,84	100,21.

Staffelit.

Th. Petersen (3) untersuchte Staffelit von Staffel und von Amberg, über welche schon Analysen von Stein (4) und von Mayer (5) vorliegen. Er fand A für weissen, zerreiblichen, osteolithartigen Staffelit von Staffel (spec. Gew. 2,7 bis 2,8); B für Staffelit aus dem Jurakalk zu Erzberg bei Amberg:

	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	KO	NaO	PO_5	CO_2	SiO_2	Fl	Cl**)	HO	Summe
A	53,30	0,16	0,61	0,14	0,31	36,78	4,25	1,05	2,46	0,03	1,65	100,77
B	55,08	0,22	0,55*)	0,31	0,20	38,76	2,14	—	2,07	0,01	1,26	100,60

*) Thoniges Eisenoxyd mit Kieselsäure. — **) Mit Jod oder Brom und Jod.

(1) Aus den Ber. der bayer. Acad. 1867, 147 in Jahrb. Min. 1868, 109. — (2) Chem. News XVI, 150; J. pr. Chem. CIV, 58; Chem. Centr. 1868, 752. — (3) Achter Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde (1867), 69; Chem. Centr. 1868, 198; Jahrb. Min. 1868, 482. — (4) Jahresber. f. 1866, 947. — (5) Jahresber. f. 1867, 686.

G. Tschermak (1) beobachtete auf alten Stufen von Joachimsthal außer Haidingerit und Pharmakolith auch weisse verwittrte monoklinometrische Prismen, welche Er nach der Zusammensetzung für verwittrten Rösslerit (2) hält. Die der Formel 2MgO , HO , $\text{AsO}_5 + 8\text{HO}$ entsprechende Analyse ergab :

AsO_5	MgO	HO	Summe
49,1	17,0	34,7	100,8.

E. Riotte (3) bezeichnet ein im Empire District im südöstlichen Theil des Staates Nevada vorkommendes Silbererz als Stetefeldtit. Das Mineral findet sich in Gesellschaft von feinkörnigem Bleiglanz, gewöhnlich eingesprengt in dichtem Quarz; seltenere Begleiter sind Kupfer-silberglanz und ein pecherzähnliches antimons. Kupferoxyd. Es ist derb, auch grob eingesprengt, von unebenem, zuweilen muscheligen Bruch, der Härte 3,5 bis 4,5, dem spec. Gew. 4,2 und von schieferschwarzer bis blauschwarzer Farbe. Die von Stetefeldt ausgeführte Analyse ergab :

Ag	Cu	S	$\text{CuO}^1)$	$\text{PbO}^1)$	$\text{FeO}^1)$	SbO_5	HO	$\text{AgCl}^2)$	Summe
5,746	7,778	1,800	16,054	15,943	1,761	45,078	10,294	2,382	100,345

¹⁾ An Antimonsäure gebunden. — ²⁾ Mechanisch beigelegt.

C. Nöllner (4) entwickelte die Gründe, welche nach ihm dafür sprechen, daß die Lager von Natronsalpeter in Peru der Verwesung von Meerespflanzen (und nicht dem Guano oder der Salpetersäurebildung durch Ozon) ihren Ursprung verdanken.

G. Lunge (5) theilt die von Krooker ausgeführte Analyse von erdigem, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendem schwefels. Strontian mit, der sich in Oberschlesien findet, und ähnlich dem Gyps als Düngmaterial verwendet wird. Die Analyse gab in 100 Th. :

(1) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 824; Jahrb. Min. 1868, 349. — (2) Jahresber. f. 1861, 1031. — (3) Aus der Berg- und Hüttenm. Zeit. XXVI, 258 in Jahrb. Min. 1868, 85. — (4) J. pr. Chem. CII, 459; N. Jahrb. Pharm. XXIX, 288. — (5) Chem. News XV, 218.

SO ₂	SrO	CaO	MgO	KO	NaCl	CO ₂	PO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃ *)	X **)	Y ***)
86,00	46,57	1,80	1,60	0,50	0,25	1,40	0,10	2,10	3,60	4,28	1,80

*) Mit Eisenoxyd. — **) Thon und Sand. — ***) Feuchtigkeit und organische Substanz.

Gyps.

A. Dronke (1) beobachtete Krystalle von Gyps, welche sich innerhalb 39 Jahren in dem zur Eindeckung von Kasematten auf der Festung Ehrenbreitstein verwendeten (ursprünglich Gyps enthaltenden) Thon gebildet hatten.

Woodwardit.

F. Pisani (2) analysirte den schon von Church (3) untersuchten Woodwardit aus Cornwall und ein neues Kupfer-Thonerdesulfat von hellgrüner Farbe von demselben Fundort. Er fand A für Woodwardit, B für das neue Mineral :

	CuO	SO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	HO	Summe
A	46,8	11,7	13,4	1,2	—	—
B	17,4	4,7	33,8	6,7	86,7	100,5.

Er betrachtet das neue Mineral wie auch den Woodwardit als ein Gemenge von Langit, 4CuO , $\text{SO}_2 + 4\text{HO}$, mit einem basischen Thonerdesilicat oder mit einem (etwas Kieselsäure enthaltenden) Hydrat der Thonerde.

Voltait.

G. Tschermak (4) erkannte ein von A. Paulinyi (5) in dem Kremnitzer Hauptgang im Eisenvitriol aufgefundenen Sulfat als Voltait. Die nicht spaltbaren Krystalle sind eine Combination des Octaëders mit Hexaëder und Rhombendodecaëder; die Farbe ist schwarz ins Violette, die Härte 3, das spec. Gew. 2,79. Die Analyse ergab :

SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	KO	HO	Summe
48,0	5,1	12,9	15,6	3,6	15,8	100,5.

Lamprophen.

Igelström (6) nennt ein in Långbanshytta in Wermland vorkommendes Sulfat wegen seines Glanzes Lam-

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 472; Chem. Centr. 1868, 436; Compt. rend. LXV, 678. — (2) Compt. rend. LXV, 1142; Bull. soc. chim. [2] X, 246; Phil. Mag. [4] XXXV, 320; Chem. Centr. 1868, 960. — (3) Jahresber. f. 1866, 958. — (4) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 824; Jahrb. Min. 1868, 351. — (5) Vgl. Jahrb. Min. 1867, 457. — (6) Aus Oefvers. af Ak. Förh. (1866), Nr. 4, 98 in Jahrb. Min. 1867, 612; J. pr. Chem. C, 126.

prophan. Das Mineral findet sich in leicht spaltbaren, weissen perlmutterglänzenden Massen, von der Härte 3 und dem spec. Gew. 3,07. Die Analyse gab :

SO ₂	PbO	MnO	CaO	MgO	KO + NaO	HO	Summe
11,17	28,00	7,90	24,65	5,26	14,02	8,35	99,35.

Bergemann (1) analysirte ein von Normann in Marseille Pastreft genanntes Eisenoxydsulfat. Das gelbe amorphe Mineral findet sich, neben Cerussit, Bleimuhm und Fibroferrit, bei Paillieres unfern Alais im Dép. du Gard auf den Schutthalden von Gruben, in welchen silberhaltiger Bleiglanz und Eisenkies gewonnen wird. Die Analyse ergab :

SO ₂	AsO ₂	SiO ₂	X *)	Fe ₂ O ₃	PbO	HO	Summe
30,47	1,86	2,40	0,89	46,50	1,25	16,04	99,41.

*) Thon, Kalk und Mangan.

In einem (von Flußspath und sklenoëdrischem Kalkspath begleiteten) rhomboëdrischen Kalkspath von Merligen (Schweiz) fand L. R. v. Fellenberg (2), nach Abzug von etwas Kieselsäure und phosphors. Eisenoxydul, als den färbenden Ueberzug bildender Bestandtheile :

CaO, CO ₂	SrO, CO ₂	Summe
99,44	0,56	100,00.

G. vom Rath (3) beschreibt Kalkspathkrystalle vom oberen See (an diesen finden sich als neue Formen das Rhomboëder 18 R und das Sklenoëder $\frac{1}{3}$ R $\frac{11}{3}$, ferner — 4 R $\frac{5}{3}$), von Hausach in Baden und von Alston Moor (an Krystallen beider Fundorte wurde ein neues Dodecaëder 8 P 2 erkannt), vom Andreasberg (mit dem Dodecaëder $\frac{16}{3}$ P 2) und anderen Orten; ferner die Kalkspath-Stalactiten aus der Höhle Bellamar bei Matanzas auf Cuba und einige Kalkspathzwillinge.

J. Wallace Young (4) fand in einem grauen koral-

(1) Aus den Verh. des naturf. Vereins der preuss. Rheinlande und Westphalens XXIII, 17 in Jahrb. Min. 1867, 611. — (2) J. pr. Chem. Cl, 82; Jahrb. Min. 1867, 198. — (3) Pogg. Ann. OXXXII, 387, 517, 584; Jahrb. Min. 1868, 347, 351, 481, 604, 606. — (4) Chem. News XV, 193.

lenführenden Kalkstein von Kirkaldy, Fifeshire (spec. Gew. 2,670):

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃ *)	HO	CaO, CO ₂	Summe
39,91	22,05	2,42	1,49	34,08	99,59

*) Mit Eisenoxyd.

Eisenspath.

Jul. Wolff (1) analysirte mehrere Eisenerze aus dem Erzberg bei Hüttenberg in Kärnthen. I Eisenspath (Weißerz) vom Grosstättich-Liegendlager; grobspäthig, rein, selten Pyrit enthaltend. II Eisenspath mit beginnender Verwitterung, grobspäthig. III Sog. Blauerz mit vollständig erhaltener Eisenspathstructur, vom Grosstättich-Hollerstollen; schwärzlichbraun, grobspäthig. IV Blauerz vom Ackerbau-Hangenderstollen; dicht oder mit wenigen späthigen Stellen. V Braunerz vom Grosstättich-Erbstollen; porös, sowohl erdiges als faseriges Braunerz, nebst etwas Wad und Glimmer enthaltend. VI Sog. Rohwand vom Ackerbau-Hangendlager; erdig, abfärbend, mit zahlreichen Glimmerschuppen.

	I	II	III	IV	V	VI
Kohlens. Eisenoxydul . . .	90,39	76,72	—	—	—	—
Kohlens. Manganoxydul . .	Spur	—	—	—	—	—
Eisenoxydhydrat *) . . .	—	7,60	60,40	69,05	35,39	28,18
Eisenoxyd	—	—	21,75	20,98	51,58	10,34
Thonerdehydrat **) . . .	—	—	6,88	—	—	7,77
Manganoxydhydrat ***) . .	—	5,56	—	—	—	—
Manganoxyd	—	—	4,22	7,35	9,71	2,23
Kohlens. Kalk	2,28	1,41	3,66	—	—	40,08
Kalk	—	—	0,28	1,11	0,39	—
Kohlens. Magnesia	4,28	5,86	—	—	—	1,94
Magnesia	2,31	0,26	2,61	0,52	0,63	1,40
Kieselsäure †)	0,50	0,48	0,29	—	1,53	7,45
Wasser	0,43	0,84	—	—	—	—
	100,19	98,73	100,09	99,01	98,23	99,39

*) 2 Fe₂O₃, 3 HO. — **) Al₂O₃, 3 HO. — ***) Mn₂O₃, HO. — †) Und Gangart.

Sphkro-
siderit.

F. Hornstein (2) fand für den in dem Anamesitge-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 296; Chem. Centr. 1868, 543.

— (2) Aus der Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1867, 344 in Jahrb. Min. 1868, 205.

biet des unteren Mainthales bei Steinheim meist in kugeligen oder traubigen Massen vorkommenden Sphärosiderit:

FeO	CaO	MgO	MnO	CO ₂	Summe
61,258	0,018	0,605	Spur	38,118	99,994.

V. v. Zepharovich (1) beschreibt Ankerit-Krystalle, die sich begleitet von Bergkrystall, Arragonit und Calcit in Hohlräumen eines zersetzten Siderits oder auch von späthigem Ankerit am Erzberge bei Vordernberg in Steiermark finden. Die Krystalle (Rhomböder und Zwillinge, mit dem Endkantenwinkel der Rhomböder = 106°, 7') sind undurchsichtig, zuweilen durchscheinend, selten wasserhell, weiß, gelblich, röthlich oder braun. Die von Reibenschuh (2) ausgeführte Analyse ergab:

Ankerit.

CaO, CO ₂	MgO, CO ₂	MnO, CO ₂	FeO, CO ₂	Summe
48,59	12,77	2,75	41,00	100,11.

Das durch Oxydation veränderte und dann dunkler gefärbte Mineral enthält einen wechselnden Gehalt an Eisenoxyd, der bei dunkelbraunen, leicht in ein röthlich-braunes Pulver zerfallenden Rhombödern 69,5 pC. beträgt.

Steinsalz von Petit Anse Island, Louisiana enthält nach der Analyse A von Riddel, B von C. A. Gössmann; Steinsalz von St. Domingo (Neyba) nach der Analyse C von Gössmann (3):

Chloride,
Jodide,
Fluoride,
Steinsalz.

	NaCl	CaO, SO ₂	MgO, SO ₂	MgCl	CaCl	X*)	Y**)	Summe
A	98,88	0,76	—	0,23	0,13	—	—	100,00
B	98,882	0,783	—	0,008	0,008	—	0,329	100,00
C	98,83	1,48	0,06	0,04	—	0,01	0,07	99,99.

*) Unlösliches (Thon). — **) Feuchtigkeit.

Breithaupt (4) bezeichnet ein aus wasserfreiem Kupferchlortür bestehendes, äußerlich dem Weisbleierz ähn-

Nantokit.

(1) Aus den Verh. der geolog. Reichsanstalt (1867), Nr. 15, 330 in Jahrb. Min. 1868, 204. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 648; Chem. Centr. 1867, 975. — (3) On the rocksalt deposit of Petit Anse: Louisiana rocksalt Company; Report of the American Bureau of Mines; New-York 1867. — (4) Aus der Berg- und Hüttenmann. Zeit. XXVII, 3 in Jahrb. Min. 1868, 354.

liches Mineral von Nantoko in Chile als Nantokit. Es findet sich in körnigen Massen und als Ausfüllung auf Gängen, welche in oberen Teufen Atakamit und oxydische Kupfererze, in größeren Teufen Kupferglanz und Kupferkies führen. An der Luft oxydirt es sich sehr rasch unter Bildung von Atakamit.

Jodblei.

K. Th. Liebe (1) untersuchte Jodblei aus der Wüste Atakama, wie es scheint das schon von Domeyko (2) analysirte Vorkommen. Das auf einem antimonhaltigen Bleiglanz abgelagerte Mineral ist strohgelb bis ockergelb und honiggelb, amorph, derb oder erdig bis fein krystallinisch, sehr spröde, von dem spec. Gew. 6,3. Aus der Analyse berechnet Liebe die nachstehende Zusammensetzung und hält (unter der Annahme, daß das Chlor als vicarirender Bestandtheil Jod vertrete) die Formel $PbJ, 2PbO$ für die wahrscheinliche.

SbO_2	PbO, CO_2	PbO, SO_2	$PbCl$	PbJ	PbO	Summe
0,91	1,88	5,51	11,40	30,89	48,92	99,51.

Kryolith.

Nach M. Websky (3) gehört die Krystallform des Kryoliths (4) dem triklinometrischen System an. An ziemlich gut ausgebildeten, etwa 1 MM. breiten und dicken, fast wasserhellen, schwach violett fluorescirenden Krystallen, die an den Kluftwänden dichter Massen aufgefunden waren und das Ansehen von Würfeln und Cubooctaëdern hatten, beobachtete Er die Flächen $\infty P. \infty P'. OP. P', \infty, P' \infty, P, \infty. P' \infty. \infty P \infty. 2P, 2$ (und wahrscheinlich P), und u. a. die Neigungen $\infty P : \infty P' = 88^\circ 3'$; $\infty P : OP = 90^\circ 24'$; $\infty P' : OP = 89^\circ 58'$; $\infty P : P', \infty = 124^\circ 30'$; $P', \infty : \infty P' = 124^\circ 14'$, entsprechend dem Axenverhältniß der Grundform a (Makrodiagonale) : $b : c$ Hauptaxe = 0,696432 : 0,72054 : 1. Die Fläche $\infty P'$ entspricht dem vollkommensten blätterigen Bruch, ∞P dem zweiten und OP dem am

(1) Jahrb. Min. 1867, 159. — (2) Jahresber. f. 1864, 866. — (3) Jahrb. Min. 1867, 810. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 699; f. 1866, 957.

wenigsten vollkommenen; eine vierte Richtung leichter Theilbarkeit, mit muscheligem Bruch, ist nach der Fläche 'P' vorhanden. Websky fand an den beobachteten Krystallen Andeutungen zweier Zwillingengesetze: 1) Zwillingssaxe senkrecht auf $\infty \bar{P} \infty$, Zusammensetzungsfläche annähernd $\infty \bar{P} \infty$; 2) Zwillingssaxe die Normale auf OP, Zusammensetzungsfläche ungefähr die Axenebene AC. Bezüglich der optischen Untersuchung der Krystalle verweisen wir auf das Original. Websky macht noch darauf aufmerksam, daß in den Drusen des Pachnoliths zuweilen deutlich ausgebildete Krystalle von Kryolith vorkommen.

A. Descloizeaux (1) hat die rhombische Krystallform des Pachnoliths (2) bestätigt. Krystalle, die in der Gangart eingewachsen und nur mit einer ausgebildeten Spitze ($\infty P.P.OP$) sichtbar waren, erwiesen sich als Zwillinge mit $\infty \bar{P} \infty$ als Zusammensetzungsfläche. Beobachtet wurden die Neigungen $\infty P : \infty P = 98^{\circ}40'$; $\infty P : \infty P$ der anliegenden Zwillingshälfte = $81^{\circ}43'$; $\infty P : OP = 90^{\circ}20'$; $\bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty = 146^{\circ}45'$; $P : P = 108^{\circ}15'$; $P : P$ des anliegenden Zwillings = $94^{\circ}13'$. — Descloizeaux hat auch das optische Verhalten dieser Krystalle untersucht.

W. Helmhacker (3) beschreibt unter dem Namen Walait ein dem Asphalt nahe stehendes Mineral aus der Rossitz-Oslawaner Steinkohlenformation. Dasselbe bildet auf Dolomit dünne Krusten oder Drusen, welche aus kleinen schwarzen Krystallen bestehen und beim Erhitzen unter Rücklassen von wenig Asche verbrennen. Die Zusammensetzung ist nicht ermittelt.

Wartha (4) hat fossiles Holz, Kohlen, sowie Pflanzenreste führende Gesteine von der Küste von Grönland, der

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 271. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 844. — (3) Aus den Jahrb. der geol. Reichsanstalt XVII, 210 in Jahrb. Min. 1868, 84. — (4) Aus der Züricher Vierteljahrsschr. XI, 281 in Jahrb. Min. 1867, 736.

Melville-Insel und den Inseln Banksland und Bathurst auf ihre Zusammensetzung untersucht. — Auch A. Engelhardt (1) hat Analysen von in der russischen Kreideformation vorkommendem versteinertem Holz und von Thierknochen mitgetheilt. Bezüglich der Ergebnisse verweisen wir auf die Abhandlungen.

Pseudo-
morphosen.

F. Sandberger (2) beschreibt Pseudomorphosen von Nakrit nach Scheelit von Ehrenfriedersdorf und von Talk nach Enstatit aus dem Serpentin von Winklarn in der Oberpfalz.

Derselbe (3) machte ferner Mittheilung über eine Pseudomorphose von Kascholong nach Quarz von Olomuzau in Mähren, welche aus amorpher Kieselerde bestehen, die durch Aufnahme von Wasser theilweise in Silicate überging. Die von Sievers ausgeführte Analyse ergab :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃ *)	CaO	MgO	X **)	Summe
I	98,25	0,76	0,76	0,22	0,87	100,86
II	98,66	0,35	0,39	0,04	1,44	100,88

*) Mit Spuren von Eisenoxyd. — **) Glühverlust.

A. Reuss (4) beschreibt eine Pseudomorphose von sehr feinkörnigem Markasit nach Eisenglanz aus den Eisenerzlagerstätten Kärnthens.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XII, 394. — (2) Jahrb. Min. 1867, 80. — (3) Jahrb. Min. 1867, 833. — (4) Aus den Verh. der geol. Reichsanstalt 1867, Nr. 10, 218 in Jahrb. Min. 1867, 716.

Chemische Geologie.

Daubrée (1) hat Seine früheren Untersuchungen (2) Gesteins-
unter-
suchungen.
Einwirkung
des Wassers
auf Silicate. über die Einwirkung des Wassers auf verschiedene Silicate bei erhöhter Temperatur durch eine Reihe von Versuchen vervollständigt, bei welchen die Substanzen mit Wasser unter Bedingungen in Berührung blieben, die den gewöhnlichen Vorgängen in der Natur analog sind. Die Mineralien wurden mit dem gleichen oder doppelten Gewicht Wasser in cylindrische Gefäße von Steingut oder Eisen gegeben, die um ihre Axe gedreht wurden und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche einer gradlinigen Bewegung von ungefähr 2550 Meter in der Stunde entsprach. Feldspath wurde bei dieser Behandlung durch reines Wasser ziemlich leicht angegriffen und gab an dasselbe (im Steingutcylinder) Kali, Kieselsäure, Thonerde und Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure ab; in dem eisernen Gefäße wurde die Kieselsäure durch das aus dem abgeriebeneisen entstandene Eisenoxydhydrat wieder gefällt (3).

(1) Compt. rend. LXIV, 339; Instit. 1867, 92; J. pharm. [4] VI, 330. — (2) Jahresber. f. 1867, 164; f. 1868, 754. — (3) Durch einen besonderen Versuch überzeugte sich Daubrée, daß Eisenoxydhydrat bei der Digestion mit einer Lösung von kiesel. Natron dieser die Kieselsäure entzieht.

Wirkung
des Wassers
auf Silicate.

Drei Kilogr. Feldspathfragmente gaben im eisernen Cylinder nach 192 stündiger Rotation (einem Wege von 460 Kilometern entsprechend) 2720 Grm. Schlamm und in den 5 Litern Wasser 12,6 Grm. Kali; 2 bis 3 pC. des in dem Staube enthaltenen Kali's waren demnach in Lösung gegangen. Da der trocken gepulverte Feldspath an Wasser in der Ruhe nichts abgiebt, so betrachtet Daubrée die hier erfolgte Zersetzung desselben als von dem gleichzeitig mit der mechanischen Zertheilung erfolgten Angriff des Wassers abhängig und auf Wirkungen der capillaren Affinität (1) beruhend. Chlornatriumlösung (mit 3 pC. Salz) und kohlens. Wasser wirkten schwächer als reines Wasser. 2 Kilogr. Feldspathfragmente gaben im Steingutcylinder mit 3 Litern mit Kohlensäure gesättigten Wassers durch 10 tägige Bewegung, während welcher Zeit die Kohlensäure einmal erneuert wurde und der zurückgelegte Weg 142 Kilometer betrug, 48 Grm. Pulver und in Lösung 0,270 Grm. Kali nebst 0,750 Grm. Kieselsäure; im eisernen Cylinder (in diesem wurde unter Entwicklung von Wasserstoff Eisen gelöst und kohlens. Eisenoxydul gebildet) betrug die Zersetzung des Feldspaths nur etwa $\frac{1}{10}$ des in derselben Zeit mit reinem Wasser beobachteten. Obsidian und Leucitophyr wurden von reinem Wasser nur unerheblich angegriffen. Die Menge des abgeriebenen Pulvers betrug bei Serpentin, Obsidian und eckigen Feldspathstücken 0,3 pC.; bei abgerundeten Feldspathfragmenten 0,2 pC., bei Feuersteinen 0,02 pC. Der Zustand der festen Substanz ist auf ihre Zersetzbarkeit von Einfluss; Feldspath, der zum Weissglühen erhitzt und rasch abgekühlt war, wurde mit gröfserer Leichtigkeit zerlegt. — Auf die grofse Aehnlichkeit des abgeriebenen Feldspathpulvers mit manchen Thonschiefern und Argilolithen weist Daubrée noch besonders hin.

(1) Jahresber. f. 1853, 768; f. 1866, 8.

A. Streng (1) untersuchte die nachstehenden Diorite und Granite des Kyffhäuser Gebirges und deren Hauptgemengtheile. A Ganggranit aus dem Dioritgneuss der Steinbrüche hinter der Rothenburg; mit stark vorherrschendem Orthoklas, wenig Kalknatronfeldspath, graulich-weißem Quarz und schwarzem Glimmer; stimmt in der Zusammensetzung mit den kieselsäurereichsten Graniten und den normaltrachytischen Gesteinen überein. B Grobškörniger Diorit vom Nordabhange der Rothenburg; aus großen, oft mit Glimmer durchschossenen Hornblendekrystallen, aus Kalknatronfeldspath und Magneteisen bestehend. C Diorit aus den Steinbrüchen hinter der Rothenburg; mittelkörniges Gemenge von Kalknatronfeldspath mit Hornblende, etwas Glimmer und Magneteisen; D Dioritgneuss nahe unterhalb der Rothenburg, am Fußwege nach Kelbra anstehend; feinkörniges Gemenge von dunkelgrüner Hornblende mit weißem Kalknatronfeldspath, wenig Glimmer und nicht erkennbarem Magneteisen; von deutlich ausgesprochener Gneussstructur. E Dioritgneuss vom östlichen Theil des Nordabhangs der Rothenburg, mit vorwaltendem Glimmer, Hornblende und Kalknatronfeldspath, kein Magneteisen, aber vereinzelte Körner von Quarz, Schwefelkies und Granat enthaltend. — F Grobkörniger Dioritgneuss (Syenit?) aus den Steinbrüchen des Steinthals, Hornblende, Orthoklas, Kalknatronfeldspath und Quarz enthaltend; a Analyse des Gesteins, b Berechnung der Zusammensetzung nach Abzug des der Kohlensäure entsprechenden kohlens. Kalks. G Feldspathreichere Schicht aus einem Dioritgneuss aus den Steinbrüchen hinter der Rothenburg. H Feldspathgestein (Dioritgneuss) aus den Steinbrüchen des Bernthals; I Feldspathgestein aus den Steinbrüchen hinter der Rothenburg.

(1) Jahrb. Min. 1867, 518, 641.

Diorite und
Granite des
Kyffhäuser
Gebirgs.

Sp. Gew.	A	B	C	D	E	F		G	H	I
						a	b			
	2,61	2,92	2,81	2,84	2,80	2,84		2,66	2,65	2,66
SiO ₂	76,37	41,81	53,63	54,80	55,83	56,99	62,11	60,93	65,54	70,95
Al ₂ O ₃	12,53	23,89	21,54	18,16	19,68	10,02	11,17	18,54	17,70	14,77
Fe ₂ O ₃	3,39	4,20	3,53	2,34	2,88	1,39	1,54	2,57	2,45	2,82
FeO	—	5,54	3,87	3,47	5,76	4,30	4,76	2,24	1,01	—
MnO	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	Spur	Spur	—
CuO	—	—	0,17	—	0,09	0,12	0,13	—	—	—
CaO	1,25	13,79	9,23	8,05	1,89	10,49	6,21	1,59	2,33	2,10
MgO	0,16	6,15	2,38	4,95	3,28	8,66	9,60	0,49	0,86	0,40
KO	3,58	1,13	0,45	1,48	2,34	1,14	1,26	6,35	4,44	2,84
NaO	3,05	1,11	3,68	3,59	3,14	1,29	1,42	4,47	4,77	4,63
LiO	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur
SrO	—	Spur	—	—	Spur	Spur	—	Spur	—	Spur
BaO	—	Spur	—	—	—	Spur	—	Spur	—	Spur
CO ₂	Spur	—	—	Spur	—	3,84	—	—	—	—
PO ₅	Spur	Spur	0,31	0,14	—	Spur	—	—	—	Spur
TiO ₂	—	0,79	0,10	0,84	0,47	Spur	—	—	—	—
HO	0,87	2,96	1,18	1,24	2,69	1,63	1,80	1,26	0,69	1,04
Summe	101,20	101,37	100,07	101,06	99,05	98,87	100,00	98,44	99,29	99,55

Von den als Hauptgemengtheilen in den vorstehenden Gesteinen vorkommenden Mineralien untersuchte Streng: K Hornblende, a aus dem grofskörnigen Diorit B, b aus dem Diorit F; beide auch Spuren von Baryt und Strontian enthaltend. L Magneteisen aus dem Diorit B; M Kalknatronfeldspath, c aus dem Diorit B, d aus dem Dioritgneuss C; e aus dem Diorit E; f aus dem Diorit F; N Orthoklas aus dem Diorit F.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
K { a	43,07	13,42	9,00	8,17	14,46	9,84	0,34	1,08	1,88	101,16
b	49,23	7,59	4,92	5,63	12,75	14,04	0,58	1,63	2,51	98,83

	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	X*)	Y**)	Summe
L	2,98	0,93	62,63	0,04	0,47	29,10	1,85	2,98	100,06

*) Unlöslicher Rückstand. — **) Metallisches Eisen (als zufälliger Bestandtheil aus dem Mörsel).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
M { c	44,67	34,32	0,88	11,92	0,29	2,33	1,57	4,13	100,01
d ¹⁾	59,16	25,97	1,04	9,23	0,03	0,47	3,91	0,68	100,49
e ²⁾	60,94	24,22	1,66	3,94	Spur	0,95	7,65	0,79	100,15
f ³⁾	60,01	21,66	1,54	5,15	0,68	1,37	7,08	2,59	100,08
N	62,75	17,71	2,87	1,50	Spur	12,24	2,08	1,64	100,74

1) Spuren von Strontian und Baryt. — 2) Spur von Strontian. — 3) Spuren von Strontian, Baryt und Lithion enthaltend.

J. Lemberg (1) untersuchte die Gebirgsarten der Gesteine der Insel Hochland. im finnischen Meerbusen liegenden Insel Hochland. Das herrschende Gestein ist ein schwarzer Quarzporphyr; in einzelnen Hügeln treten Diorite, Hornblendegesteine, Glimmer- und Chloritschiefer auf, im Süden wie im Norden findet sich Granit, begleitet von Quarziten. Wir geben nachstehend von den zahlreichen Analysen nur die der wichtigsten unzersetzten Gesteine, indem wir bezüglich der Zusammensetzung der zersetzten und der daraus gezogenen Folgerungen auf die Abhandlung verweisen.

A. *Porphyre*: 1 und 2 vom westlichen Theil des Launakörkia, in der schwarzen Grundmasse (von der Zusammensetzung 3) Krystalle von Labrador und Quarz enthaltend; 4 schwarzer Porphyr mit rothem Orthoklas vom Pochjakörkia; 5 vom Purjeniem; 6 von Launakulla; 7 nördlich vom Terwamäggi; 8 dunkelvioletter Porphyr mit Orthoklas vom Hirskallio am Meere; 9 Grundmasse von 8; 10 schwarzer Porphyr mit dunklem Orthoklas, südlich von Lappinlax; 11 schwarzer Porphyr vom Ufer gegenüber der Insel Suur-helli; 12 derselbe, in Epidosit umgewandelt, grünlichgrau, von Quarz und Epidot durchsetzt; 13 Epidosit, von demselben Fundort.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	KO	NaO	MgO	X *)	CaO, CO ₂	Summe
1	62,75	17,11	8,48	—	4,57	4,41	2,57	0,77	0,50	—	101,11
2	61,72	15,88	8,22	—	4,01	5,40	1,95	1,50	1,16	—	99,79
3	60,79	14,66	9,89	—	2,71	6,93	1,37	1,81	0,95	—	99,13
4	68,94	14,31	2,29	2,75	2,25	7,38	1,13	0,47	0,46	—	99,98
5	73,94	12,07	4,45	—	0,35	6,68	0,83	0,13	0,60	—	99,05
6	71,52	12,74	1,78	1,81	1,10	7,70	0,72	0,30	0,39	—	98,06
7	69,58	13,72	4,00	—	1,13	7,99	0,72	0,20	0,66	—	98,00
8	71,95	12,18	1,96	1,81	1,43	7,53	0,78	0,18	0,63	—	98,45
9	74,00	10,53	5,01	—	0,99	7,57	0,60	0,28	0,86	—	99,84
10	74,21	12,51	0,78	2,94	1,82	6,67	0,54	0,20	0,50	—	100,17
11	67,62	16,25	4,92	—	1,74	6,92	0,35	0,34	1,42	—	99,56
12	72,74	9,97	4,15	—	8,14	0,35	0,11	0,50	1,75	—	97,71
13	62,58	11,40	5,23	—	9,61	—	—	0,32	0,96	9,11	99,77

*) Glühverlust.

(1) Arch. für die Naturkunde Liv-, Ehet- und Kurlands [1] IV, 172, 337; im Ausz. (theilweise) Jahrb. Min. 1867, 729.

Gesteine der
Insel Hoch-
land.

B. *Diorite* : 14 von Launakülla; 15 vom Weddeljörwihügel; 16 westlich vom Roholabesna; 17 vom Selgapajalax; 18 nordwestlich von Pochiakülla.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	KO	NaO	MgO	X *)	Summe
14	49,80	16,35	0,65	7,65	12,35	0,42	1,20	8,58	1,27	98,27
15	48,83	18,13	—	7,34	13,31	—	1,39	8,50	0,44	97,94
16	46,43	17,76	4,18	6,92	10,38	—	1,69	9,09	1,56	98,01
17	44,73	11,40	—	6,41	13,90	—	0,74	10,00	1,80	99,00
18	47,64	16,68	—	9,81	12,65	0,49	0,99	9,02	1,29	98,47

*) Glühverlust.

C. *Granite* : 19 feinkörnig grau, von der Südspitze der Insel; 20 fleischfarbig (Syenit), gegenüber Mahelli; 21 feinkörnig (Gneuss-Granit) vom Berge zwischen Launakörkia und dem Meer; 22 roth, feinkörnig, in Epidosit übergehend, gegenüber der Insel Kuchjapochja-helli; 23 schwarzer Hornfels, ebendaher; 24 schwarzer, sehr fester Quarzit, nordwestlich vom Majakallio; 25 rother Granit aus dem Diorit von Launakülla; 26 aus dem Diorit hinter Pascolax.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	KO	NaO	MgO	X *)	Summe
19	70,74	16,35	2,59	2,31	2,29	5,29	1,03	0,55	100,98
20	68,65	14,18	4,13	1,43	4,82	3,70	0,52	0,58	98,01
21	64,98	16,50	6,86	3,42	2,67	3,94	1,10	0,77	100,24
22	77,71	11,58	2,64	0,98	3,03	3,07	0,47	1,02	100,50
23	70,27	11,21	6,35	2,69	3,49	0,48	2,27	1,39	98,15
24	73,26	12,99	7,62	1,02	2,65	0,18	1,60	1,66	100,98
25	74,52	14,20	1,26	3,47	0,58	4,07	0,72	1,18	100,00
26	71,08	17,19	0,52	3,16	0,92	5,55	0,43	1,15	100,00

*) Glühverlust.

D. *Amphibolit, Serpentin* : 27 feinkörniger dunkelgrüner, 28 schwarzer Amphibolit von Selgapajalax; 29 zersetzter Amphibolit, von ebendaher; 30 dunkelgrünes, groß krystallinisches Mittelglied zwischen Amphibolit und Serpentin, ebendaher; 31 von Paskolax; 32 dichter dunkelgrüner Amphibolit von Selgapajalax; 33 Serpentin von ebendaher.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃ *)	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	HO	Summe
27	46,00	4,08	12,26	10,26	21,70	4,39	98,69
28	41,62	4,81	15,71	4,98	25,66	6,52	98,22
29	44,86	4,22	14,66	6,88	23,84	4,50	98,00
30	45,56	2,96	15,76	2,80	23,51	8,57	99,16
31	40,90	2,63	15,60	2,42	25,42	11,50	98,47
32	38,09	4,18	17,45	3,11	27,75	7,95	98,46
33	38,24	4,86	11,80	0,80	31,81	11,96	98,06

*) Chromoxydhaltig.

A. Kuhlberg (1) hat die auf der finnischen Insel Gesteine der Insel Pargas. Pargas (Ählön) vorkommenden Gesteine untersucht. Die fast in der Mitte der Insel gelegenen Kalklager werden hauptsächlich von Hornblendegesteinen und Gneussen umschlossen und diese wieder von bis zum Meeresstrande reichenden Graniten. Den zahlreichen Analysen entnehmen wir die folgenden: A *Granite*: 1. von Vannäs, feinkörnig; 2. von Mustfinn, grobkörnig; 3. von Strandby; 4. von Kauppo; 5. von Ontala; 6. von Saivis; 7. von Nulto; 8. von Haggais; 9. von Sandvik; 10. von Storgard, sandsteinähnlich mit röthlichen Granaten; 11. von Simonby. — B *Granulite*: feinkörnige helle, glimmerfreie Gesteine, die aus einer von kleinen Granaten durchsetzten Grundmasse von Feldspath und Quarz bestehen: 12. von Haggais; 13. von Kurckas; 14. von Vallis; 15. von Skyttala. — C *Quarz-Feldspathgesteine*: 16. von Pettiby; 17. von Laskarnäs; 18. von Bläänäs; 19. von Sydmo; 20. von Simonby. — D *Gneusse*: 21. von Gammelgård; 22. von Parsby; 23. von Tara. — E *Glimmerschiefer*: 24. von Parsby. — F *Hornblendegesteine*: feinkörnige Gemenge von vorwaltender Hornblende mit einem feldspathigen Mineral, zum Theil auch Glimmer und Graphit: 25. von Hyvilempi; 26. von Ersby; 27. von Tennai; 28. von Kurckas; 29. von Vannäs; 30. von Storgard.

(1) Arch. für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands [1] IV, 115; im Auss. Jahrb. Min. 1867, 731.

		Spec. Gew.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	H ₂ O	Summe
A	1	2,64	69,01	17,33	0,41	1,65	0,75	1,17	5,24	3,59	0,62	99,77
	2	2,66	68,30	15,41	2,97	0,81	0,46	1,27	5,22	4,03	0,81	99,28
	3	2,62	75,15	10,49	—	1,13	1,35	0,71	5,08	3,34	0,80	98,05
	4	2,67	65,85	17,77	2,36	1,54	3,04	1,57	2,57	3,26	0,76	98,72
	5	2,73	74,64	12,81	0,12	1,51	—	0,85	5,34	2,32	1,18	98,77
	6	2,61	73,44	14,52	0,31	—	1,17	0,17	6,85	2,09	0,95	99,50
	7	2,61	67,73	16,60	2,01	—	2,09	0,81	5,77	3,96	1,05	100,02
	8	2,59	74,01	14,22	0,49	0,46	0,40	0,49	6,03	3,14	0,85	100,09
	9	2,54	71,73	15,41	1,34	1,38	3,81	1,08	1,47	3,22	0,89	100,33
	10	2,70	74,46	12,59	2,36	2,01	0,94	0,85	3,43	2,78	0,63	100,07
B	11	2,63	74,56	11,37	3,20	1,98	0,97	0,67	3,80	1,97	0,62	99,14
	12	2,60	74,15	14,52	0,86	—	0,64	0,39	6,55	3,23	0,61	100,94
	13	2,69	77,75	12,93	0,88	0,58	1,41	0,25	0,95	4,36	0,91	99,92
	14	2,64	76,30	13,10	1,09	—	0,65	—	3,95	3,20	0,24	98,53
	15	2,60	72,70	14,40	0,51	—	0,33	0,12	5,79	3,47	0,86	98,18
C	16	2,56	74,52	12,48	0,23	—	1,05	0,14	7,27	2,51	0,35	98,55
	17	2,61	74,25	13,36	0,16	—	0,74	—	5,71	3,34	0,51	98,07
	18	2,58	76,16	11,97	0,16	—	—	0,08	7,78	1,91	0,67	98,68
	19	2,59	72,42	13,53	0,94	—	0,75	0,33	8,45	2,97	0,75	100,14
	20	2,60	76,65	11,96	1,27	—	0,35	0,22	5,19	3,07	0,65	99,36
D	21	2,75	68,66	15,03	1,92	3,09	2,03	1,97	2,47	2,64	0,64	98,46
	22	2,74	82,27	7,32	1,47	4,20	0,36	2,07	—	2,27	0,21	100,17
	23	2,62	75,03	10,48	1,59	1,61	0,42	5,05	2,19	0,33	1,85	98,91
E	24	2,75	61,23	16,52	4,11	7,06	3,85	3,69	1,24	1,83	0,45	99,98
	25	2,97	60,36	18,41	1,55	3,69	2,94	3,20	3,47	4,15	0,60	98,37
F	26	2,63	58,84	18,84	0,50	3,38	1,35	2,56	7,31	4,75	1,02	99,30
	27	2,77	59,76	20,02	2,77	3,53	3,68	2,07	3,04	4,82	0,85	100,54
	28	2,77	59,87	19,64	2,67	2,02	5,08	3,65	1,48	3,70	1,09	99,20
	29	2,74	60,66	17,35	1,59	5,86	4,74	3,53	2,69	2,77	—	99,19
	30	3,06	48,46	18,78	2,82	8,49	12,09	2,13	0,78	3,89	0,94	98,38

Ungarisch-
siebenbürgi-
sche Eruptiv-
gesteine.

K. v. Hauer (1) hat eine Reihe von Analysen der Feldspathe ausgeführt, welche sich in den von Sommaruga (2) untersuchten ungarisch-siebenbürgischen Eruptivgesteinen finden. 1. Feldspath in dem Dacit des Illovathals. Das (schon von Sommaruga (3) analysirte) Gestein gehört den älteren quarzführenden Oligoklas-Trachyten an und enthält reichlich Quarz, Biotit und einen weißen Feldspath (Labradorit) von dem spec. Gew. 2,636 und der Zusammensetzung A.

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 10, 57, 81, 353 in Jahrb. Min. 1867, 860, 610; 1868, 305. — (2) Jahresber. f. 1866, 268 f. — (3) Ebendasselbst 971 (unter VI).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe	Ungarisch-siebenbürgische Eruptivgesteine.
A	54,58	27,37	9,62	Spur	1,81	5,98	1,31	100,52.	

*) Glühverlust.

2. Feldspath in dem Dacit von Nagy-Sebes; das Gestein hat eine dichtere braune Grundmasse, ist mehr porphyrisch und enthält, neben schwarzem Glimmer und wenig Quarz zahlreiche Einsprenglinge eines (einer Mischung von Labradorit und Oligoklas entsprechenden) Feldspaths von dem spec. Gew. 2,585 und der Zusammensetzung B.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
B	57,20	25,12	6,96	Spur	1,87	7,28	1,68	100,11.

*) Glühverlust.

3. Feldspath in dem Dacit von Recsk oberhalb des Timsobades; dichte, bläulich-graue Grundmasse, in der (neben dem für die Dacite charakteristischen schwarzen Glimmer) weißer und gelber Feldspath von der Zusammensetzung C enthalten ist :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
C	55,68	26,74	9,78	Spur	1,61	5,08	1,07	99,91.

*) Glühverlust.

4. Feldspath aus dem Trachyt von Deva in Siebenbürgen; das schon von Sommaruga (1) untersuchte, den normalen Trachyten angehörende Gestein enthält neben Hornblende kleine Krystalle eines bisher für Sanidin gehaltenen Feldspaths, aus dessen Analyse D sich ergibt, daß sie einem Kalk-Natron-Labradorit angehören :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	KO	NaO	X *)	Summe
D	58,74	28,72	10,69	1,02	4,95	1,36	100,48.

*) Glühverlust.

5. Feldspath aus dem Trachyt von Cziffar in Ungarn. Das den jüngeren Andesiten angehörige Gestein hat die Zusammensetzung E; der darin porphyrtartig ausgeschiedene, deutlich gestreifte, gelbe Kalk-Natron-Labradorit hat die Zusammensetzung F.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	Fe ₂ O ₃	FeO	X *)	Summe
E	60,10	17,62	2,24	1,85	3,82	4,01	—	7,08	2,11	98,78.
F	51,72	25,72	9,66	—	1,02	3,95	4,51	—	2,26	98,84.

*) Glühverlust.

Ungarisch-
siebenbürgi-
sche Eruptiv-
gesteine.

6. Grünstein-Trachyt (Dacit) von Pereu Vitzeluluj im Rodnaer Gebiet Siebenbürgens. Das Gestein von der Zusammensetzung G enthält in grünlichgrauer Grundmasse neben Hornblende und Biotit weissen Feldspath H, welcher ein Mittelglied der beiden Feldspathmischungen von Oligoklas und Labradorit repräsentirt :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X *)	Summe
G	60,01	16,20	4,22	1,53	3,09	4,01	8,68	2,81	100,55
H	54,72	27,39	7,76	—	2,01	6,66	—	0,55	99,09.

*) Glühverlust.

7. Feldspath aus dem Syenit von Hodritsch bei Schemnitz. In grauer Grundmasse liegen neben vielen Hornblendekrystallen zwei, mechanisch nicht zu trennende Feldspathe, von denen der eine nicht gestreift und röthlich, der andere vorwaltende gestreift und weiss ist. I giebt die Zusammensetzung des Syenits; K die des Feldspathgemenges (Orthoklas und ein Mittelglied zwischen Oligoklas und Labradorit) :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X *)	Summe
I	61,73	17,46	4,52	2,29	3,88	3,12	5,94	1,16	100,09
K	59,49	23,88	6,20	—	4,09	4,86	—	0,99	99,01.

*) Glühverlust.

8. Der Dacit von Csoramuluj bei Offenbanya in Siebenbürgen nähert sich den Grünstein-Trachyten (älteren Andesiten), unterscheidet sich aber von diesen durch die allerdings spärlichen Einschlüsse von Quarz; die blaugraue Grundmasse enthält viel ausgeschiedenen Feldspath, wenig Hornblende und keinen Glimmer. L giebt die Zusammensetzung des Gesteins (1); M die des eingeschlossenen Feldspaths :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X *)	Summe
L	59,41	20,90	5,87	0,87	2,44	4,40	7,15	1,51	101,55
M	53,65	28,41	11,14	0,66	1,83	4,07	—	1,73	100,99.

*) Glühverlust.

Der Dacit von Csoramuluj gehört zu den an Kieselsäure ärmsten Varietäten dieses Gesteins und auch der

(1) Vgl. auch die Analyse im Jahresber. f. 1846, 971.

darin ausgeschiedene Feldspath ist kieselensäurärmer und stimmt mit Kalk-Natron-Labradorit überein, während die Feldspathe der mehr sauren Dacite sich dem Andesin nähern.

9. Der ebenfalls gewissen Grünstein-Trachyten gleichende Dacit von Kuretzl bei Rodna in Siebenbürgen enthält viel weißen Feldspath, Hornblende, Glimmer, vereinzelte Quarzkörner und Eisenkies. Die Analyse N des Gesteins, O des Feldspaths ergab :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	FeS ₂	X *)	Summe
N	59,70	17,69	5,20	0,56	8,60	—	6,30	0,28	1,67	100,00
O	54,63	26,33	7,79	0,36	0,65	8,62	—	—	0,45	98,83.

*) Glühverlust.

10. Glasglänzender Feldspath (Sanidin) aus dem Rhyolith des Hliniker Thals in Ungarn (1) enthält P.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
P	66,57	18,84	0,06	0,12	11,30	2,37	0,57	99,88.

*) Glühverlust.

G. Tschermak (2) zeigt in einer Abhandlung über „quarzführende Plagioklasgesteine“ (3), daß neben dem durch G. v. Rath untersuchten Tonalit (4) auch Gesteine aus der Porphy- und Trachyt-Gruppe existiren, welche

Plagioklas-
gesteine.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 969. — (2) Wien. acad. Ber. LV (1. Abth.), 287; Wien. acad. Anz. 1867, 56; Jahrb. Min. 1867, 615; Instit. 1867, 264. — (3) Aehnlich wie man die durch vorwiegenden Kaligehalt characterisirten monoklinen orthoklastischen Feldspathe unter der Bezeichnung Orthoklas zusammenfaßt, so hält es Tschermak für zweckmäßig, die kalk- und natronhaltigen triklinen, plagioklastischen Feldspathe unter dem Namen Plagioklas zu bezeichnen. Man hat dann für den Plagioklas nachstehende Unterabtheilungen :

Albit	mit 0 bis 2 pC. Kalk und 12 bis 10 pC. Natron
Oligoklas	„ 2 „ 6 „ „ 10 „ 8 „ „
Andesin	„ 6 „ 10 „ „ 8 „ 5 „ „
Labradorit	„ 10 „ 13 „ „ 5 „ 3 „ „
Bytownit	„ 13 „ 17 „ „ 3 „ 1 „ „
Anorthit	„ 17 „ 20 „ „ 1 „ 0 „ „

Sowie man ferner die glasig und rissig ausgebildete Abänderung des Orthoklas als Sanidin bezeichnet, so kann man für die glasige und rissige Abänderung des Plagioklas die Bezeichnung Mikrotin anwenden. — (4) Jahresber. f. 1864, 879.

Plagioklas-
gesteine.

dieselbe mineralogische und chemische Zusammensetzung wie der Tonalit haben und dafs demnach jedem quarzföhrenden Orthoklasgestein ein Plagioklasgestein entspreche:

Orthoklasgesteine:

Granit
Quarzporphyr
Quarztrachyt

Plagioklasgesteine:

Tonalit
Quarzporphyr
Quarzandesit

Quarzporphyr und *Quarzandesit*. — In dem mittleren Theil des Val San Pellegrino, eines Seitenthals des Fassa, findet sich am südlichen Gehänge des Monte Bocche, dem Monzoni gegenüber, ein quarzföhrender Porphy in ziemlich bedeutender Verbreitung und in Verbindung mit südlich davon fortsetzendem gewöhnlichem Quarzporphyr. Dieses von Tschermak als Quarzporphyr bezeichnete Gestein ist schwärzlichgrau, hart, ziemlich zähe und von nicht sehr deutlich porphyrischer Textur. Es enthält zahlreiche Körner von Quarz (etwa 20 pC.), grünliche oder milchweisse Körner von Plagioklas, ausserdem Blättchen von Biotit nebst wenig Epidot und Magneteisen. Spec. Gew. 2,737. Die chemische Zusammensetzung hat nach der von S. Konya ausgeführten Analyse A grosse Aehnlichkeit mit der des Tonalits C. Dasselbe ist der Fall mit einem Quarzandesit (Dacit) aus dem Illowathal bei Rodna in Siebenbürgen. Das Gestein ist deutlich porphyrisch, mit matter, blafsgrauer Grundmasse, in welcher sich Krystalle von Mikrotin, Quarz, Hornblende und etwas Magneteisen erkennen lassen. Spec. Gew. 2,650. Die durch F. W. Slechta ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung B.

	A	B	C
	Quarzporphyr	Quarzandesit	Tonalit
	(S. Konya)	(S. W. Slechta)	(G. v. Rath)
Kieselsäure	66,76	66,41	66,91
Thonerde	16,53	17,41	15,20
Eisenoxyd	4,60	4,12	6,45
Kalk	4,71	3,96	3,73
Magnesia	2,64	1,82	2,85
Kali	1,82	1,65	0,86
Natron	2,36	3,33	3,33
Wasser	2,12	0,81	0,16
	102,04	100,01	98,99.

J. Fikenscher (1) untersuchte nachstehende Gesteine des metamorphischen Schiefergebirges, welches als aufgerichteter Wall das Granulitgebirge in Sachsen in der Gegend von Wechselburg und Lunzenau umschließt. Er fand A für Urthonschiefer von Penna; B für Thonschiefer der äußeren Schieferzone aus dem Selgegrund bei Wechselburg; C für Glimmerschiefer und D für Garbenschiefer der mittleren Schieferzone aus dem Selgegrund; E für Gneuss von Göhren und F für Cordieritgneuss von Lunzenau, aus der inneren Schieferzone und als losgerissene Scholle in dem Granulitgebiete selbst eingeschlossen:

Spec. Gew.	A	B	C	D	E	F
	2,825	2,741	2,773	2,760	2,688	2,768
Kieselsäure . . .	64,87	67,70	65,13	64,80	65,80	64,44
Thonerde *) . . .	18,37	17,07	18,16	18,11	17,34	18,18
Eisenoxyd . . .	0,84	—	—	—	—	—
Eisenoxydul . . .	5,37	5,11	5,27	6,06	5,82	6,24
Manganoxydul . . .	0,49	0,30	0,51	0,33	0,47	0,58
Kalk . . .	—	0,47	0,32	0,29	0,35	0,67
Magnesia . . .	2,22	2,10	2,70	2,02	2,63	2,98
Kali . . .	3,01	2,89	2,99	2,90	3,08	3,19
Natron . . .	0,62	0,40	0,53	0,34	0,60	0,46
Titansäure . . .	1,63	1,32	1,54	1,66	1,42	1,70
Wasser . . .	4,20	2,60	3,73	4,88	2,27	2,10
	101,62	99,86	100,88	100,79	99,78	100,54

*) Mit Spuren von Fluor und Phosphorsäure.

Aus der Vergleichung der vorstehenden Bauschanalysen ergibt sich, daß alle diese durch Uebergänge verknüpften Gesteine, ähnlich wie die aus dem großen Thonschiefergebirge des sächsischen Voigtlandes, nach der Untersuchung von Carius (2) fast genau dieselbe Zusammensetzung haben. Als mineralogische Gemengtheile stellte Fikenscher fest a. für den Urthonschiefer von Penna: Delessit (21 pC.); Damourit (36 pC.), Quarz (40 pC.), Titaneisenerz (4 pC.). b. Für den Garbenschiefer von Wechselburg:

(1) Preisschr. der Jablonowski'schen Gesellsch. zu Leipzig, 1867 in Jahrb. Min. 1867, 486. — (2) Jahresber. f. 1865, 968.

schwarzes, körnig-schuppiges Mineral (26 pC.); damouritartiges Mineral (40 pC.), Quarz (30 pC.), Titaneisenerz (4 pC.). c. Der untersuchte Cordieritgneuss enthält: Quarz, Cordierit, Feldspath, Magnesiaglimmer und wenig Titan-eisen.

Schiefer des
Etlithales.

Albr. Müller (1) theilt in einer Abhandlung über die krystallinischen Gesteine des Maderaner-, Etzli- und Fellithales die nachstehenden, von Goppelsröder ausgeführten Analysen einiger krystallinischen Schiefer aus den Umgebungen des Etlithales mit. A graulichweißer, stark perlmutterglänzender Thonschiefer; B grünlichweißer, dünn-schieferiger, kalkähnlicher Thonschiefer; C grüner, schup-pigkörniger, einem Chloritschiefer ähnlicher Schiefer vom Kreuzthal.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	X*)	Y**)	Summe
A	67,86	9,75	3,41	3,08	7,65	6,09	2,16	100,00
B	39,85	24,79	13,08	0,62	19,74	—	4,04	100,00
C	54,07	—	7,25	4,91	12,00	5,88	15,89 †)	100,00

*) Alkalien (aus der Differenz) — **) Glühverlust. — †) Einschließlich der Thonerde.

Anamesit.

F. Hornstein (2) theilt in einer Abhandlung über die Basaltgesteine des unteren Mainthals Analysen der in diesem Gebiete typisch auftretenden Anamesite mit. Er unterscheidet von diesem Gestein, welches bei einem mittleren spec. Gew. = 2,923 durch sein feines Korn und durch seinen beträchtlichen Gehalt an Feldspath, Titan- und Magneteisen characterisirt ist, eine grauschwarze, Nigrescit (S. 994) führende Varietät von säulenförmiger Absonderung, und eine lichtgraue, poröse, von massiger Absonderung. Analysirt wurden: A dunkler Anamesit von Eschersheim bei Frankfurt; B hellgrauer von Bockenheim; C schwarzer aus der Nähe des Bethmann'schen Guts Louisa; D ver-

(1) Aus den Verh. der naturf. Ges. in Basel IV, 559 in Jahrb. Min. 1867, 368. — (2) Aus der Zeitschr. der deutsch. geol. Ges. 1867, 297 in Jahrb. Min. 1868, 210.

witterter von Avestein und E Säulen-Anamesit von Dietesheim bei Steinheim.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO ₂	Summe
A	50,99	1,12	15,23	8,75	8,48	11,42	4,67	1,06	2,44	0,87	0,42	100,00
B	49,57	2,15	15,56	8,79	4,68	8,10	7,09	1,07	2,18	0,68	0,50	100,87
C	51,56	1,25	14,78	5,82	7,01	8,06	6,35	1,26	3,27	1,10	0,46	100,42
D	52,35	0,90	25,24	4,62	0,91	4,88	0,45	1,52	2,37	6,57	—	99,81
E	51,69	1,51	15,72	3,25	6,80	9,38	4,85	1,05	3,90	1,42	0,87	100,44

Nach Th. Kjerulf (1) findet sich Olivinfels auch in Olivinfels. verschiedenen Gegenden Norwegens, namentlich im Nordlande, in den Umgebungen von Kalohelmen, bei Rödö und Thorsvig auf Melö. Das Gestein ist körnig bis beinahe dicht, olivin- bis bouteillengrün, mit eingestreuten Talkblättchen und Körnern von Chromeisen. Der Olivinfels von Kalohelmen enthält nach Hauan's Analyse :

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	NiO	X *)	Summe
37,42	48,22	0,10	8,88	0,17	0,28	4,71	99,73.

*) Glühverlust.

G. Tschermak (2) gelangte durch Beobachtungen über die Verbreitung des Olivins zu dem Resultat, daß die vordem als Schillerfels und Serpentinfels, jetzt von ihm als Olivinabbro bezeichneten Felsarten sämtlich Olivin als Hauptgemengtheil, Kalkfeldspath in untergeordneter Menge, sowie Diallag und Bronzit als wechselnde Bestandtheile enthalten. Auch das als Pikrit beschriebene Gestein (3) besteht zur einen Hälfte aus Olivin, zur andern aus Kalkfeldspath und Diallagit, neben wechselnden Mengen von Hornblende, Augit und Biotit. In der Gegend von Reps, südwestlich von Hermannstadt in Siebenbürgen, findet sich, in Verbindung mit Serpentin, ein gabbroähnliches Gestein, welches Olivin, Bronzit, Diallag und Anorthit enthält. A giebt die Zusammensetzung dieses Gesteins (spec. Gew. 2,928) nach einer Analyse von J. Barber; B die

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 71 in Jahrb. Min. 1867, 480. — (2) Aus Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 261 in Jahrb. Min. 1868, 88; kurze Anz. Wien. acad. Ber. 1867, 161; Instit. 1868, 7. — (3) Jahresber. f. 1866, 976.

von Olivinfels (spec. Gew. 3,011), welcher sich im nieder-österreichischen Granulitgebiete bei Karlstätten neben Serpentin und Eklogit findet.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	42,77	7,48	3,34	Spur	4,79	6,50	30,11	0,10	0,50	3,28	98,87
B	39,61	1,68	—	—	8,42	Spur	42,29	0,02	0,008	5,89	97,93.

Im Anschluß an vorstehende Abhandlung bespricht Tschermak (1) den mechanischen Proceß der Bildung des Serpentin aus Olivin. In den Krystallen des letzteren entstehen nach allen Richtungen feine Sprünge, von welchen aus die Serpentinbildung vor sich geht, bis aller Olivin in kleine Körnchen verwandelt ist, die in einem körperlichen Netze von Serpentin liegen.

Gabbro.

Nach einer Untersuchung von G. Rose (2) über die Gabbroformation von Neurode in Schlesien gehören dieser Formation vier verschiedene Gesteine an: 1) schwarzer Gabbro; 2) grüner Gabbro; 3) Gestein der Schlegeler Berge; 4) Anorthitgestein und Serpentin. — Der schwarze Gabbro ist ein grobkörniges Gemenge von Labradorit, Diallagit und Olivin, mit Magneteisen und Titaneisen als accessorischen Gemengtheilen; der grüne Gabbro enthält Labradorit und Diallagit mit spärlichen Körnern von Eisenkies und Titaneisen. A giebt die Zusammensetzung des Diallagits aus dem schwarzen Gabbro nach v. Rath; B die des (zersetzten) Olivins aus demselben Gestein nach der Analyse von Rammelsberg (unter Berechnung des gefundenen Eisenoxyds und des entsprechenden Antheils an Eisenoxydul als Magneteisen):

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	HO	X *)	Summe
A	52,90	19,78	14,90	0,68	12,07	0,42	—	100,70
B	34,97	0,44	36,00	0,75	18,55	6,00	8,21	99,92.

*) Glühverlust.

(1) Aus Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 283 in Jahrb. Min. 1868, 215; kurze Anz. Wien. acad. Anz. 1867, 161. — (2) Aus der Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1867, 270 in Jahrb. Min. 1867, 862.

A. Fellner (1) theilt die Analyse nachstehender Diabas. böhmischer und ungarischer Diabase mit. A Diabas von Birkenberg, aus dem Pribramer Schiefer; von frischem Ansehen, läßt unter der Lupe Eisenkiespunkte erkennen (spec. Gew. 2,96); B Aphanitischer Diabas von Rostock (spec. Gew. 2,72); C Aphanitischer Diabas von Krušna-hora, Komarower Schichten aus der silurischen Grauwacke (spec. Gew. 2,88); D Diabas aus dem Brodei-Graben, nördl. von Dobris (spec. Gew. 2,84); E Diabas von Szarvasko aus dem ungarischen Mittelgebirge (spec. Gew. 2,82) :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X ¹⁾	Summe
A	51,58	14,97	7,94	0,47	Spur	3,21	18,84 ²⁾	3,22	100,23
B	50,74	17,42	8,50	0,40	1,74	4,09	12,65	4,56	100,10
C	45,53	15,07	10,11	1,05	<u>Spur</u>	<u>3,55</u>	19,26	5,30	99,87
D	49,61	11,25	5,77	2,46		6,35	20,81	4,25	100,00
E	50,04	10,28	10,62	3,24	1,70	3,60	18,90	2,24	100,62

¹⁾ Mit einer Spur Manganoxydul. — ²⁾ Glühverlust.

Fellner (2) untersuchte ferner den Miascit von Ditropatak bei Ditro in Ostsiebenbürgen. Das durch seine Aehnlichkeit mit dem norwegischen Zirkonsyenit auffallende Gestein besteht aus grünlichgrauem Eläolith, aus einem weissen Feldspath, einer durchscheinenden, schwach grau gefärbten, feldspathartigen Masse und aus individualisirten Parteen von Hornblende. Die Analyse ergab A für die von allen accessorischen Gemengtheilen sorgfältig befreite Grundmasse (spec. Gew. 2,58); B für den weissen, undurchsichtigen, in geringer Menge auftretenden Feldspath (Oligoklas, spec. Gew. 2,55); C für die graue, wie Eläolith aussehende (annähernd aus gleichen Theilen Eläolith und Oligoklas bestehende) Masse; D für die schwarzgrüne Hornblende (spec. Gew. 3,39); E für einen die Hornblende durchsetzenden und neben Zirkon und Magnet-eisen accessorisch auftretenden schwarzen Glimmer :

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 31; Jahrb. Min. 1867, 484. — (2) Aus den Verh. der geol. Reichsanstalt 1867, 169 in Jahrb. Min. 1867, 613.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	Fe ₂ O ₃	X*)	Summe
A	56,22	25,48	1,78	0,23	4,58	10,01	—	—	1,54	99,84
B	60,28	22,40	1,17	0,09	6,37	8,44	—	—	1,61	100,36
C	52,71	27,64	1,79	0,06	4,85	11,22	—	—	0,94	99,39
D	37,19	13,38	10,98	8,08	2,65	2,25	29,36	—	1,08	99,92
E	34,66	12,56	1,39	1,52	8,56	2,24	21,37	15,47	2,62	100,39.

*) Glühverlust.

In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen analysirte Fellner (1) A den das Hauptgestein von Ditro bildenden (weißen Feldspath, Hornblende, Glimmer und Zirkon enthaltenden) Syenit; B den Feldspath; C die Hornblende aus diesem Syenit; D den Ditroit (Hauynfels); spec. Gew. 2,48; a Bauschanalyse; b in Salzsäure löslicher Theil (aus Nephelin und vorwiegend Sodalith bestehend); der unlösliche Theil ist hauptsächlich Orthoklas :

	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
A	48,94	1,80	15,89	14,25	—	8,76	1,27	3,02	5,20	1,13	99,76
B	61,68	—	23,95	—	—	5,35	0,16	1,09	6,99	1,05	100,27
C	42,25	—	19,79	15,34	6,68	2,55	2,56	7,88	2,01	1,43	100,49
D { a b	56,30	—	24,10	—	1,99	0,69	0,13	6,79	9,28	1,58	100,91
	12,81	—	10,20	—	1,47	0,53	Spur	0,86	6,19	—	32,06.

*) Glühverlust.

Teschenit.

Fellner (2) analysirte ebenfalls die von Tschermak (3) als Teschenite beschriebenen und untersuchten Gesteine, sowie die darin als Gemengtheile auftretenden feldspathartigen Mineralien. I Feinkörniger Teschenit von Kotzobenz bei Teschen; II Augit führender und III Hornblende führender Teschenit von Boguschowitz :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I	44,61	19,51	9,28	9,94	2,81	0,67	3,98	10,23	100,53
II	47,41	18,65	10,21	7,17	5,06	2,06	4,90	5,05	100,52
III	44,65	15,77	11,65	13,70	6,52	0,82	3,59	3,18	99,88.

Von feldspathartigen Mineralien wurden untersucht :
IV das des hornblendeführenden Teschenits von Neutit-

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 285 in Jahrb. Min. 1868, 88. — (2) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 327 in Jahrb. Min. 1868, 207. — (3) Jahresber. f. 1866, 976.

schein; V das des augitführenden (aus II) und VI das des hornblende führenden Teschenits von Boguschowitz (aus III):

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
IV	46,19	27,15	3,04	5,32	—	3,61	6,21	8,37	99,89
V	53,83	24,58	3,00	5,10	0,76	2,15	6,96	4,27	100,65
VI	52,18	24,05	4,10	4,62	0,24	2,03	7,42	5,14	99,78.

F. Zirkel (1) überzeugte sich durch mikroskopische Untersuchung an Dünnschliffen, daß der Phonolith von verschiedenen Fundorten (Böhmen, Lausitz, Rhön, Hegau) vorwiegend aus Sanidin, Nephelin, Hornblende, Nosean und Magneteisen zusammengesetzt ist. Phonolith.

J. André (2) untersuchte zur Ermittlung der Veränderungen, welche in dem Granit durch Verwitterung eintreten, A frischen Granit von Hauzenberg im bayerischen Wald; feinkörnig, mit weißem Orthoklas und braunem bis schwarzem Glimmer; B darüber liegenden verwitterten Granit, ziemlich stark braun gefärbt, aber von der ursprünglichen Consistenz; C lockerer Granit, aus dem man Orthoklas herauslösen kann; D sandartige hellbraune Masse, mit vielen Glimmerblättchen, frei von Biotit : Granit.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	KO	NaO	HO	X*)	Summe
A	73,13	10,50	3,16	1,12	9,04	1,80	0,45	0,80	100
B	73,71	10,78	3,18	0,82	8,51	0,92	0,92	1,16	100
C	73,78	11,61	3,76	0,99	7,07	0,33	1,86	0,70	100
D	74,57	12,02	3,20	0,80	4,92	0,46	3,20	0,83	100.

*) Verlust.

André folgert aus diesen Zahlen, daß der Granit, und zwar ebensowohl der Feldspath wie der Glimmer (und vielleicht auch der Quarz), Wasser chemisch binde, und daß die relativen Mengen von Kieselsäure und Thonerde in demselben Verhältniß zunehmen, als die anderen Bestandtheile (Kali, Natron und Magnesia) ausgewaschen werden.

E. Wolff (3) hat den bunten Sandstein von Neuen- Sandstein.

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 298; Jahrb. Min. 1866, 87. — (2) Aus „Studien über die Verwitterung des Granits“, München 1866, in Jahrb. Min. 1867, 209; N. Arch. phys. nat. XXIX, 163. — (3) Würtemb. Jahresshefte XXIII, 78.

bürg (Württemberg) und den aus den oberen plattenförmigen Absonderungen desselben gebildeten (an verwendbaren Pflanzennährstoffen armen) Verwitterungsboden untersucht.

Thon.

Fr. Goppelsröder (1) untersuchte zu feuerfesten Backsteinen benutzten Thon, der sich in der Umgebung von Basel, bei Hofstetten und Witterschwiler findet. A und B hellgelblichgrau bis gelb, stellenweise weiß, mit Adern von der Farbe des Eisenrostes; C graulichweiß bis gelb, mit denselben Adern.

	SiO ₂ *)	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	X**)
A	76,919	11,358	3,084	1,793	0,481	2,248		4,117
B	78,911	7,171	3,031	1,991	0,272	1,413	0,620	6,590
C	53,425	22,730	6,378	4,990	0,530	1,355	0,672	9,920.

*) Und Sand. — **) Wasser und Organisches.

Mergel.

Dolomitreicher Mergel aus einem Lager, welches sich von den Ufern des Pregel (Waldau, östlich von Königsberg) bis zu den Ufern des kurischen Haffs (Liska-Schaaken) und der Ostsee erstreckt, ergab bei der Analyse von Ritthausen (2), A Dolomit aus thonigem Mergel von Liska-Schaaken; B gelblichgrauer, C röthlicher thonreicher Dolomit von Poduren :

	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Thon u. Quarz	Fe ₂ O ₃ u. Al ₂ O ₃
A	56,2	42,7	—	Spur
B	49,8	44,8	4,9	Spur
C	44,6	35,8	17,4	2,6.

Lithionhaltiger Mergel aus Weitzdorf in Ostpreussen enthielt nach Demselben (3) :

Quarz	Thon	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	KO	NaO	LiO	CO ₂	Summe
18,80	38,02	8,16	5,60	3,20	2,48	10,41	2,10	0,17	0,09	8,30	97,83.

Eisensteine.

G. Würtemberger (4) folgert aus einer Vergleichung der von Ihm mitgetheilten Zusammensetzung von diluvialen Eisensteinen aus dem Regierungsbezirk Cassel und von Basalteisensteinen des Vogelsbergs, daß dieselben wahrscheinlich durch Zersetzung von Basalten entstanden seien.

(1) J. pr. Chem. CI, 444. — (2) Ebendas. CII, 369. — (3) Ebendas. 371; Jahrb. Min. 1868, 360. — (4) Jahrb. Min. 1867, 685.

Fouqué (1) untersuchte die auf der Insel Santorin während der vulkanischen Thätigkeit vom 8. März bis 26. Mai 1866 entwickelten Gase. Die Gase wurden zum größten Theil an der Oberfläche des Wassers in der Nähe der neugebildeten Inseln oder in den Spalten des Bodens von Néa-Kamméni aufgefangen; die an den Seiten des Kegels von Georg direct in die Luft ausströmenden enthalten viel atmosphärische Luft. 1, 2 und 3 Gas aus den Spalten des Bodens von Néa-Kamméni zwischen Georg und Aphroëssa; 4 aus dem Kanal zwischen Aphroëssa und der südwestlichen Spitze von Néa-Kamméni (Temp. des Wassers 61 bis 73°); 5 von dem nördlichen Ufer von Aphroëssa; 6 von der Insel Réka; 7 vom Ufer von Palaea-Kamméni; 8 nördlichste Spalte von Néa-Kamméni; 9 auf der westlichen Seite von Georg in die freie Luft ausströmend; 10 und 11 aus der Tiefe einer Spalte von Néa-Kamméni (wahrscheinlich wie 3); 12 und 13 aus einer Pfütze des Kanals zwischen Aphroëssa und Néa-Kamméni; 14 und 15 kleine schwefelführende Fumarolen vom Kegel Georg (Temp. 87 bis 122°).

Vulkanische
Emana-
tionen.

	SH ₂	CO ₂	H	CH ₄	O	N	Summe
1	Spur	37,04	27,10	0,43	0,41	35,02	100,00
2	—	37,24	28,12	0,47	0,51	33,66	100,00
3	—	36,42	29,48	0,86	0,32	32,97	100,00
4	—	35,60	30,09	0,81	1,46	32,04	100,00
5	—	0,07	1,62	0,71	21,56	76,04	100,00
6	—	1,49	0,00	0,42	18,45	79,64	100,00
7	0,00	78,44	0,00	0,64	3,37	17,55	100,00
8	Spur	50,41	16,22	2,95	0,20	30,32	100,00
9	1,64	17,28	—	0,49 *)	14,12	66,47	100,00
10	Spur	90,78	—	—	0,88	8,34	100,00
11	—	95,37	—	—	0,49	4,14	100,00
12	—	86,76	—	—	2,01	11,23	100,00
13	—	84,85	—	—	2,31	12,84	100,00
14	0,42	5,88	—	—	18,99	74,71	100,00
15	0,90	12,24	—	—	16,41	70,45	100,00.

*) Mit Spuren von Wasserstoff.

Vulkanische
Emanationen.

Die Gase 9, 14 und 15 enthielten viel Wasserdampf, der nach der Condensation stark sauer reagierte. — Aus den Analysen ergibt sich, daß der Wasserstoffgehalt des Gasgemenges in der Nähe der Eruptionscentren des Vulkans bis auf etwa 30 pC. steigt, und daß derselbe geringer wird und dafür das Sumpfgas und namentlich die Kohlensäure zunimmt, in dem Maße, als die Gase entfernt von der Hauptspalte der Eruption ausströmen.

Nach den Spectralbeobachtungen von Janssen (1) enthalten die Flammen des Vulkans von Santorin außer Wasserstoff auch Natrium, Kupfer, Chlor und Kohle.

Palmieri (2) fand in den durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff und schweflige Säure veränderten Schlacken einer Fumarole des Vesuvkraters Ammoniak, Blei, Eisen, Kalk, Natron und Thonerde, gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure.

Wasser-
untersuchungen.
Meerwasser.

Das Meerwasser an der Küste von Spalato hat nach A. Vierthaler (3) bei einer Wassertemperatur von 24° und einer Lufttemperatur von 29° das spec. Gew. 1,02645 und enthält in 1000 Th. :

Brennatrium	0,4954	Zweif.-kohlens. Kalk . . .	0,4687
Chlornatrium	25,5012	Kieselsäure	0,1101
Chlorkalium	0,3780	Thonerde u. Eisenoxyd . .	0,2367
Chlormagnesium . . .	5,6176	Ammoniak	0,0138
Chlorcalcium	3,3536	Organ. Substanz . . .	0,0562
Schwefels. Kalk . . .	4,4616	Summe	40,4082

Zur Ermittlung etwaiger Schwankungen dieser Zusammensetzung wurde während 20 Tagen das derselben

(1) Compt. rend. LXIV, 1803; Pogg. Ann. CXXXI, 657. —
(2) Compt. rend. LXIV, 668. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.),
479; Wien. acad. Anz. 1867, 220; J. pr. Chem. CH, 362; Inst. 1868, 111.

Stelle entnommene Meerwasser auf seinen Gehalt an Chlor ^{Meerwasser.} und Schwefelsäure untersucht mit nachstehendem Ergebniss:

August	Temperatur		Vorherrschender Wind	Dichte	Gehalt in 1000 Theilen an	
	der Luft	des Wassers			Chlor	Schwefelsäure
1	29°	23°	Stark. Scirocco	1,02585	24,59	2,617
2	27	24	"	1,02634	23,72	2,492
3	27	23	"	1,02626	24,19	2,545
4	25	23	"	1,02704	24,44	2,506
5	27	23	Scirocco	1,02769	23,35	2,607
6	25	23	"	1,02715	24,71	2,718
7	27	22,5	Stark. Scirocco	1,03110	24,88	2,556
8	26	23	"	1,02679	24,59	2,514
9	28	24	Scirocco	1,02694	23,72	2,742
10	28	24	Borino	1,02663	24,05	2,584
11	28	24	Scirocco	1,02679	22,64	2,666
12	29	24	Borino	1,02645	23,87	2,624
13	28	24	Maestro	1,02701	22,76	2,556
14	29	24	"	1,02742	23,26	2,616
15	28	24	"	1,02594	24,13	2,540
16	28	24	"	1,02585	23,08	2,440
17	29	24	"	1,02684	23,59	2,477
18	28	24	"	1,02614	23,14	2,508
19	28	24	"	1,02634	23,24	2,532
20	29	25	"	1,02697	24,05	2,569.

Vierthaler folgert hieraus, dass die Schwankungen im Salzgehalt namentlich von den Wellenströmungen bedingt werden, sofern bei hohem Wellenschlag des Scirocco der Chlor- und Schwefelsäuregehalt grösser, bei dem kurzen Wellenschlag des Borino oder der fast völligen Wellenruhe bei Maestro dagegen geringer sei.

Das Flusswasser der Cettinje, bei Podgoraje (im Kalk- ^{Flusswasser.} terrain des Karst) enthält nach Demselben (1) in 10,000 Th. (spec. Gew. 1,0008):

CaO, 2 CO ₂	CaO, SO ₃	KCl	NaCl	MgCl	SiO ₂	Summe
0,1017	2,5538	1,0982	1,0174	0,9883	0,0350	5,7944.

A. B. Northcote (2) hat eine Reihe von Analysen

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 475; Wien. acad. Anz. 1867, 220. — (2) Phil. Mag. [4] XXXIV, 249.

des Wassers des Flusses Severn bei Worcester ausgeführt, bezüglich deren Resultate wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

G. Werther (1) hat Analysen des während der Jahre 1865 und 1866 zu verschiedenen Zeiten geschöpften Wassers des Pregels und des Oberteichs bei Königsberg mitgetheilt.

Mineral-
wasser.
Deutsche-
Niederselters
und
Fachingen.

Fresenius (2) fand A für die Mineralquelle zu Niederselters, B die von Fachingen in Nassau in 1000 Th. :

	Temperatur	A	B
	Spec. Gew.	15°,8	10°,1-11°,2
		1,00332	1,00547
Kohlens. Natron		0,873873	2,528888
" Lithion		0,003130	0,004544
" Ammoniak		0,004690	0,001357
" Baryt		0,000167	0,000246
" Strontian		0,002180	0,003105
" Kalk		0,308226	0,434230
" Magnesia		0,202190	0,378672
" Eisenoxydul		0,003030	0,003784
" Manganoxydul		0,000510	0,006343
Chlorkalium		0,017630	0,039764
Chlornatrium		2,334610	0,631975
Bromnatrium		0,000909	0,000243
Jodnatrium		0,000033	0,000009
Schwefels. Kali		0,046300	0,047854
Bors. Natron		Spur	0,000374
Salpeters. Natron		0,006110	0,000963
Phosphors. Natron		0,000230	Spur
" Thonerde		0,000430	—
Suspendirter Ocker		0,001561	—
Kieselsäure		0,021250	0,025499
Fixe Bestandtheile		3,827059	4,107845
Kohlensäure } frei		2,235428	1,780203
" } halb gebunden		0,610306	1,447304
Stickstoff		0,004088	Spur

In unwägbarer Menge enthält das Selterser Wasser auch Chlorcalcium, Chlorrubidium und kohlens. Kobaltoxydul; das Wasser von Fachingen Chlorrubidium, Fluorcalcium, kohlens. Nickel- und -Kobaltoxydul und org. Substanzen.

(1) J. pr. Chem. C, 499. — (2) Jahrb. des nassauischen Vereins für Naturkunde, 19. und 20. Heft (1864 bis 1866), 453, 488; J. pr. Chem. CIII, 321, 425; Chem. Centr. 1868, 703, 800; Jahrb. Min. 1868, 629.

100 Vol. des der Quelle frei entströmenden Gases enthalten :

	Kohlensäure	Stickgas	Summe
Selters	96,07	3,03 *)	100
Fachingen	98,04	1,96	100.

*) Mit Spuren von Sauerstoff und Sumpfgas.

Der in dem Mineralwasser von Niederselters sich absetzende Ocker enthält, neben Spuren von Kobalt, Nickel, Antimon, Strontian und org. Substanzen, in 100 Th., a in Salzsäure löslich, b darin unlöslich :

	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	AsO ₃	BaO	CaO	MgO	PO ₅	CO ₂	SiO ₂	HO
a	46,19	0,03	0,04	0,02	0,07	0,86	0,08	0,36	1,22	0,83	10,15.
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Summe					
b	3,54	0,47	0,13	0,31	35,54	99,84.					

H. Fehling (1) untersuchte die Thermen von Wildbad, Liebenzell und Teinach mit nachstehendem Resultat Wildbad,
Liebenzell
und Teinach.
für 100000 Th. :

	Wildbad					
	Quelle Nr. 10 Trinkhalle. T. 34° 5 C.	Quelle Nr. 19 Catharinensift. T. 39° 5 C.	Wasser von 10 versh. Quellen. T. 36° 0 C.	Quelle Nr. 35 T. 37° 6 C.	Quelle Nr. 86 T. 39° 3 C.	Mittel T. 37° 4 C.
Kieselsäure	6,252	6,206	6,304	6,084	6,075	6,184
Kohlens. Natron . . .	11,545	10,243	10,225	9,827	9,882	10,344
Schwefels. Natron . .	2,949	3,298	3,181	3,235	2,937	3,120
Chlornatrium	23,543	24,694	24,269	24,755	24,728	24,398
Schwefels. Kali . . .	1,414	1,402	1,435	1,456	1,907	1,523
Schwefels. Lithion . .	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661
Kohlens. Kalk	9,614	9,780	9,880	9,679	9,204	9,631
Kohlens. Magnesia . .	1,031	1,031	1,016	1,261	1,163	1,101
Kohlens. Eisenoxydul .	0,037	0,038	0,036	0,035	0,039	0,037
Thonerde	0,055	0,059	0,070	0,041	0,051	0,055
Summe der nicht flücht. Bestandtheile	57,101	57,412	57,077	57,034	56,647	57,054
Halbgeb. u. fr. Kohlens. { Stickstoff	12,661	11,313	11,877	11,392	11,578	11,764
Sauerstoff	—	—	—	2,263	2,338	2,301
1 Liter Wasser enthält : Kohlensäure in CC. . .	76,100	63,974	71,698	69,055	70,660	71,298
„ in Par. Cb. Zoll . .	3,836	3,477	3,614	3,481	3,562	3,594
„ in Württ. Cb. Zoll . .	3,217	2,933	3,049	2,937	3,005	3,032

(1) Würtemb. naturwissenschaftliche Jahreshefte XXII, 129, 147, 159. — Vgl. die früheren Analysen der Quellen von Wildbad und Teinach im Jahresber. f. 1860, 834.

Wildbad,
Liebenzell
und Teinach.

	Liebenzell	Teinach	
	Unteres Bad Temp. 23°,6 C.	Bachquelle Temp. 9°,8 C.	Hirschquelle Temp. 9°,0 C.
Kieselsäure	5,587	5,770	5,454
Kohlens. Natron . . .	12,925	60,380	39,286
Schwefels. Natron . .	4,613	13,566	9,570
Chlornatrium	75,442	7,390	5,376
Schwefels. Kali . . .	4,372	3,246	2,000
„ Lithion	1,079	0,680	0,645
Kohlens. Kalk	13,029	71,769	67,465
„ Magnesia	3,228	18,205	21,948
„ Eisenoxydul . . .	0,036	0,766	0,234
„ Manganoxydul . . .	—	0,116	—
Thonerde	0,058	Spur	0,126
Summe d. fixen Bestandth.	120,899	181,888	152,104
Halbgeb. u. freie Kohlensäure	16,977	277,672	248,412
Stickstoff	2,362	—	—
Sauerstoff	0,003	—	—
1 Liter Wasser enthält :			
Kohlensäure in CC.	98,377	1538,236	1372,361
„ in Par. Ch. Zoll	4,959	77,546	69,184
„ in Württ. Ch. Zoll	4,184	65,417	58,863

Die Quellen von Wildbad und Liebenzell enthalten außerdem in unwägbarer Menge Salpetersäure, Borsäure, arsenige Säure, Phosphorsäure, organische Substanz, Ammoniak, Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Baryt, Strontian und Mangan, die von Teinach Rubidium- und Cäsiumoxyd.

Neumarkt.

A. Buchner (1) untersuchte das Wasser der Trinkquelle zu Neumarkt in der Oberpfalz (Bayern) und fand (außer Spuren von schwefels. Lithion, salpeters. Kali, phosphors. Kalk und kohlens. Manganoxydul) in 1 Liter in Grm. :

(1) J. pr. Chem. CII, 202; N. Report. Pharm. XVI, 481; N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 292.

Temp. 8° — Spec. Gew. 1,0021.

Chlornatrium	0,01261	Thonerde	0,00104
Schwefels. Natron . .	0,01896	Kieselsäure	0,00118
„ Kali	0,08439	Org. Substanzen . .	0,15688
„ Ammonium-		Summe	2,33957
oxyd	0,00444	Schwefelwasserstoff .	0,00500 ¹⁾
„ Kalk	0,88944	Freie Kohlensäure . .	0,18200 ²⁾
„ Magnesia	0,84848	1) = 8,38 CC. — 2) = 85,08 CC.	
Kohlens. Eisenoxydul .	0,01535		
„ Kalk	0,31875		
„ Magnesia	0,04355		

S. Kónya (1) fand in der Ursprungsquelle in Baden bei Wien für 10,000 Th. : Baden bei Wien.

Spec. Gew. 1,001835. — Temp. 34°.

Schwefelcalcium . . .	0,019	Kohlens. Magnesia . .	0,023
Schwefels. Kali . . .	0,276	Eisenoxyd	0,007
„ Natron	5,539	Kieselsäure	0,234
„ Lithion	0,007	Organ. Subst. . . .	0,529
„ Kalk	5,595	Fixe Bestandtheile . .	18,739
Phosphors. Kalk . . .	0,004	Kohlensäure, halbgeb. .	0,821
Chlorcalcium	1,689	„ frei	0,402
Chlormagnesium . . .	3,013	Schwefelwasserstoff . .	0,154
Kohlens. Kalk	1,889		

Die aus der Quelle frei aufsteigenden Gase haben für 100 Vol. die Zusammensetzung A; durch Auskochen werden aus 10000 CC. Wasser 337,13 CC. Gas von der Zusammensetzung B erhalten :

	SH	CO ₂	N	Summe
A	0,20	3,94	95,86	100
B	12,87	161,76	162,50	337,13.

Ed. Schwarz (2) fand für das Mineralwasser in Mödling bei Wien in 10,000 Th. (neben Spuren von MS4Hag.

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 67; Wien. acad. Ans. 1867, 135; J. pr. Chem. CI, 317 (auch CII, 464); Chem. Centr. 1867, 424 (auch 559); Inst. 1867, 391. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 35; Wien. acad. Ans. 1867, 7; Chem. Centr. 1867, 556; Inst. 1867, 151. — Eine frühere Analyse dieses Wassers findet sich im Jahresber. f. 1849, 615 (unter B).

schwefels. Lithion und -Strontian; spec. Gew. 1,00126; Temp. 11^o,5):

Spec. Gew. 1,00126. — Temp. 11^o,5.

Schwefels. Kali	0,233	Kohlens. Magnesia . .	0,975
„ Natron	0,900	Phosphors. Thonerde .	0,007
„ Kalk	0,954	Kieselsäure	0,358
„ Magnesia	2,526	Organ. Subst. . . .	0,090
Chlormagnesium	0,092	Fixe Bestandtheile . .	8,960
Kohlens. Eisenoxydul . .	0,019	Kohlensäure, halbgeb. .	1,875
„ Kalk	2,812	„ frei	0,009

Das aus dem Wasser durch Auskochen gewonnene Gas enthält in 100 Vol.:

Kohlensäure	Stickstoff
58,4	41,6.

Sauerbrunn. Die Mineralquelle zu Sauerbrunn bei Wiener-Neustadt enthält nach M. Reiner (1) in 10,000 Th. (neben Spuren von Manganoxydul):

Spec. Gew. 1,0016. — Temp. 11^o,25.

Schwefels. Kali	0,572	Phosphors. Thonerde .	0,088
„ Natron	3,874	Kieselsäure	0,384
Chlornatrium	0,766	Organ. Subst. . . .	0,600
Chlorlithium	0,0072	Fixe Bestandtheile . .	15,907
Kohlens. Natron	0,190	Kohlensäure, halbgeb. .	4,914
„ Kalk	5,117	„ frei	19,552
„ Magnesia	4,843		
„ Eisenoxydul	0,124		

Gleichenberg. Gottlieb (2) untersuchte die erst in neuester Zeit gefasste Emmaquelle zu Gleichenberg (3) in Steiermark und fand (neben Spuren von Manganoxydul, Baryt, Strontian und Salpetersäure) in 10,000 Th.:

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 456; Wien. acad. Anz. 1867, 178; J. pr. Chem. CII, 58; Chem. Centr. 1868, 884; Inst. 1868, 30. —

(2) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 836; J. pr. Chem. CII, 472. —

(3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 890.

Temperatur 15°, 25.

Kohlens. Kali	1,2450	Kohlens. Magnesia . .	4,4822
„ Natron	22,4557	„ Eisenoxydul . .	0,0464
„ Lithion	0,0254	Phosphors. Thonerde .	0,0147
Schwefels. Kali . . .	1,0665	Kieselsäure	0,6192
Phosphors. Natron . .	0,0018	Fixe Bestandtheile . .	50,4824
Chlornatrium	16,9080	Kohlensäure, halbgeb. .	18,6856
Jodkalium	0,0094	„ frei	18,2153
Kohlens. Kalk	3,6081		

Die freie Kohlensäure beträgt in 10,000 Vol. Wasser 7131 Vol. bei der Temperatur der Quelle.

Der Sauerbrunnen von Ebriach in Kärnthen enthält nach H. Allemann (1) in 10,000 Th. :

Spec. Gew. 1,00665. — Temp. 7°.

Schwefels. Kali . . .	0,478	Thonerde	0,034
„ Natron	0,879	Phosphors. Thonerde .	0,015
Chlornatrium	0,604	Kieselsäure	0,781
Kohlens. Natron . . .	32,997	Organ. Subst.	1,520
„ Lithion	0,087	Fixe Bestandtheile . .	53,729
„ Magnesia	6,439	Kohlensäure, halbgeb. .	21,376
„ Kalk	9,528	„ frei	17,185
„ Eisenoxydul . .	0,260		

Das Volum der freien Kohlensäure beträgt bei der Quellentemperatur 8966,9 CC.

Die Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen enthält nach der Analyse von Jul. Wolff (2) in 10,000 Th., neben Spuren von Manganoxydul, Cäsium- und Rubidiumoxyd :

Spec. Gew. 1,00675. — Temp. 12°.

Chlorkalium	2,753	Kieselsäure	0,174
Chlornatrium	30,818	Eisenoxyd	0,036
Jodnatrium	0,00054	Thonerde und Phosphor-	
Bromnatrium	0,0399	säure	0,0064
Kohlens. Natron . . .	16,827	Organ. Subst.	0,679
„ Lithion	0,091	Fixe Bestandtheile . .	66,2578
„ Kalk	9,705	Kohlensäure, halbgeb. .	14,315
„ Magnesia	5,728	„ frei	19,982

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 47; Wien. acad. Anz. 1867, 135; J. pr. Chem. CI, 317; Chem. Centr. 1867, 423; Inst. 1867, 391. — Vgl. auch Jahresber. f. 1861, 1099 (unter G). — (2) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 55; Wien. acad. Anz. 1867, 137; J. pr. Chem. CI, 318; Chem. Centr. 1867, 424; Inst. 1867, 391.

Die beim Auskochen des Wassers erhaltene Kohlensäure beträgt für 10,000 Grm. 7583,3 CC. bei 0° und 1 Meter Druck.

Dalmatische.
Spalato.

A. Vierthaler (1) fand bei der Analyse der im Nummulitenkalke von Spalato zu Tage tretenden Schwefelquellen „Cattani“ und „S. Francesco“ für 100 Th. (neben Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und Lithion) :

	Quelle Cattani	Quelle S. Francesco
Temp.	25°,5	20°
Spec. Gew.	1,02383	1,02295
Zweifach-kohlens. Kalk	0,0195	0,00805
Schwefels. Kalk	—	0,14513
„ Natron	0,2159	0,18700
Salpeters. „	0,1967	—
Jodnatrium	0,0884	0,00092
Chlornatrium	1,6787	1,98570
Schwefelnatrium	0,0195	0,01105
Chlorcalcium	0,1684	—
Brommagnesium	0,0467	0,01671
Chlormagnesium	0,4552	0,51133
Chlorkalium	0,1244	0,17563
Kieselsäure	0,0634	0,01221
Organische Substanz	0,0085	0,01105
Summe	3,0803	3,06478
Schwefelwasserstoff	0,0040	0,00166.

Französische.
Luxeuil.

Dormoy (2) theilt die von Leconte ausgeführten Analysen verschiedener Quellen von Luxeuil mit. Es enthalten darnach (neben Spuren von Jod und Arsen) in einem Liter in Grm. : I. Source de l'aqueduc Nr. 1; II. S. des Benedictins; III. S. du bain des Dames; IV. S. Est ou gélatineuse du bain des Fleurs; V. S. Ouest du bain des Fleurs; VI. S. du bain gradué Nr. 3 et 4 et de l'aqueduc Nr. 2; VII. S. Nr. 1 du bain gradué; VIII. S. du grand bain (eau du réservoir); IX. S. des Cuvettes; X. S. du bain des capucins (mélange de trois chaudes); XI. S. du bain des capucins Nr. 1; XII. S. d'Hygie; XIII. S. de Labienus; XIV. S. ferrugineuse du puits romain :

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 463; Wien. acad. Anz. 1867, 220; J. pr. Chem. CII, 381. — (2) Ann. min. [6] XII, 461.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Temperatur	44°,6	37°,8	42°,4	—	—	38°	38°
Anderth.-kohlens. Kali .	0,03084	0,01718	0,04350	0,02621	0,01883	0,02365	0,01748
Chlorkalium	0,01861	0,01428	0,02589	0,05175	0,00427	0,02131	—
Anderth.-kohlens. Natron	—	—	—	—	—	—	0,00114
Schwefels. Natron . . .	0,19206	0,16692	0,13716	0,14427	0,07943	0,15464	0,08872
Chlornatrium	0,72957	0,71974	0,72333	0,73042	0,43031	0,70552	0,34641
Kohlens. Kalk	0,04421	0,05924	0,03859	0,03276	0,03223	0,03655	0,03317
„ Magnesia	0,00215	0,00081	0,00215	0,00416	0,00237	0,00198	0,00225
Thonerde (Eisenoxyd) .	0,01145	0,00821	0,01385	0,01486	0,00157	0,01374	0,00461
Kieselsäure	0,08649	0,08267	0,09810	0,07982	0,05024	0,07663	0,05007
Organ. Materie	0,03019	0,02590	0,02589	0,01673	0,00873	0,02286	0,01615
Summe .	1,14560	1,09500	1,10846	1,10100	0,62800	1,05690	0,56000
	CC.	CC.	CC.				CC.
Sauerstoff	0,32	0,85	2,26	—	—	—	0,56
Kohlensäure	4,44	3,40	7,54	—	—	—	5,94
Stickstoff	20,84	16,99	25,66	—	—	—	19,44

	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Temperatur	51°,7	42°,4	40°,8	37°,1	29°,3	34°,6	27°,9
Anderth.-kohlens. Kali .	0,02707	0,02532	0,02626	0,01773	0,00980	0,01476	0,01909
Chlorkalium	0,04340	0,00350	—	—	0,00614	0,01221	—
Anderth.-kohlens. Natron	—	—	0,00171	0,00286	—	—	—
Schwefels. Natron . . .	0,16466	0,10982	0,10766	0,10212	0,02437	0,05029	0,06865
Chlornatrium	0,66050	0,57168	0,54540	0,30750	0,12185	0,18721	0,23596
Chlormagnesium	—	—	—	—	—	0,00426	—
Kohlens. Kalk	0,05670	0,05386	0,04981	0,02127	0,04291	0,04180	0,04011
Kohlens. Magnesia . . .	0,00417	0,00323	0,00337	0,00233	0,01197	0,00895	0,00990
Fluorcalcium	—	—	—	—	—	—	0,00239
Thonerde (Eisen-, Man- ganoxyd)	0,00838	0,00299	0,00692	0,01118	0,00499	0,00501	0,00939
Kieselsäure	0,11371	0,06832	0,07522	0,05404	0,03000	0,04000	0,04100
Organ. Materie	0,02539	0,01622	0,02464	0,02138	0,00444	0,01140	0,00911
Summe .	1,10400	0,85400	0,84100	0,54040	0,25700	0,37600	0,44060
	CC.	CC.	CC.				CC.
Sauerstoff	0,54	1,70	2,98	—	4,86	—	0,42
Kohlensäure	4,86	5,10	14,04	—	12,41	—	30,58
Stickstoff	14,05	15,31	18,30	—	14,24	—	9,42

S. Muspratt (1) fand bei einer erneuten Analyse des ^{Englische.} 1854 von A. W. Hofmann (2) untersuchten Wassers der ^{Harrogate.}

(1) Chem. News XV, 244; J. pr. Chem. CIII, 446. — (2) Jahresber. f. 1854, 769; vgl. auch die Angaben von R. H. Davis im Jahresber. f. 1866, 997.

Montpellier saline Chalybeate spring von Harrogate die nachstehende Zusammensetzung für eine Gallone in Granen (neben Spuren von kohlens. Manganoxydul, Ammoniak, Chlorstrontian und Chlorlithium) :

Kohlens. Eisenoxydul . . .	3,719	Chlormagnesium . . .	81,560
„ Kalk	21,011	Chlorkalium	6,916
„ Magnesia	2,074	Chlorbaryum	6,864
Chlornatrium	700,500	Kieselsäure	0,438
Chlorcalcium	168,450	Fixe Bestandtheile	991,032.

An Gasen enthält das Wasser in einer Gallone in Kubikzollen :

CO ₂	GH ₄	O	N	Summe
21,33	2,74	0,77	5,92	30,76.

Russische.
Stolypin.

Das Eisenwasser von Stolypin enthält nach der Analyse von C. Schmidt (1) in 10,000 Th. :

Spec. Gew. 1,00345 bei 19°. Temp. 9°,4.

Schwefels. Rubidiumoxyd	0,00458	Zweif. kohlens. Kalk . . .	0,5657
„ Kali	0,0998	„ „ Magnesia	4,2274
„ Natron	4,3856	„ „ Eisenoxydul	0,7264
Chlornatrium	22,0690	„ „ Manganoxydul	0,0090
Chlorlithium	0,00036	Thonerde	0,0021
Chlorcalcium	4,5457	Kieselsäure	0,0440
Bromcalcium	0,0740	Kohlensäure, frei	1,0494
Jodcalcium	0,000037	Summe	37,7944.
Phosphor. Kalk	0,000029		

Der schwarzgraue, breiartige Schlammabsatz des Wassers enthält in 1000 Th. :

Lösliche

Soolsalze FeS u. FeS ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	CO ₂	MgO	CO ₂	X*)	Y**)	Wasser
1,58	0,77	53,08	18,71	5,32	364,15	13,21		543,19

*) Untergrundsilicate und Sand. — **) Org. Substanz (Algen, Detritus u. s. w.).

Druskeniki.

G. Björklund und A. Casselmann (2) untersuchten verschiedene Quellen des Badeorts Druskeniki, am Ausflusse der Rotnitschanka in den Niemen im Gouv. Grodno. Es enthält danach auf 3 Liter Wasser in Grm. A die Quelle

(1) Mélanges physiques et chimiques tirées du Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Petersburg VII, 427; Petersb. acad. Bull. XII, 1. — Vgl. die Analyse des Schwefelwassers von Stolypin, Jahresber. f. 1865, 940. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 89.

Nr. 2; B die Quelle im Constantinowschen Bassin; C die Quelle am Flusse Rotnitschanka; D die Mutterlange :

	A	B	C	D
Chlornatrium . . .	13,811	14,312	5,146	43,230
Chlorcalcium . . .	4,782	8,200	4,485	1156,530
Chlormagnesium . .	1,958	2,556	0,625	907,160
Chlorkalium . . .	0,010	0,018	0,019	3,800
Chlorlithium . . .	Spur	Spur	Spur	Spur
Bromnatrium . . .	—	—	—	131,890
Jodmagnesium . . .	—	—	—	Spur
Schwefels. Kalk . .	1,057	0,562	0,520	—
„ Strontian . . .	Spur	Spur	Spur	—
Kohlens. Kalk . . .	0,762	0,770	0,450	—
„ Magnesia . . .	0,351	0,391	0,041	—
„ Eisenoxyd . . .	0,021	0,027	0,034	—
Thonerde	0,020	0,026	0,052	—
Kieselerde	0,075	0,081	0,090	—
Organische Substanz	0,033	0,047	0,022	—
Fixe Bestandtheile	22,880	26,990	11,484	2262,110
Freie Kohlensäure	166 CC.	165 CC.	168 CC.	—
Spec. Gew.	1,0069	1,0078	1,0049	1,400

Abich (1) theilt die von C. Schmidt ausgeführte Analyse der Gase mit, welche der heißen Schwefelquelle von Michailow im Kaukasus entströmen. Dieselben enthalten in Volumprocenten :

Gase
kaukasischer
Thermen.

SH ₂	CO ₂	O	CH ₄	C ₂ H ₄ u. H	N	Summe
0,222	13,107	0,130	46,144	0	40,397	100.

Von den früher (2) untersuchten, auf den Halbinseln Kertsch, Taman und Apscheron der Erde entströmenden Gasen unterscheidet sich das Gas der Quelle von Michailow durch seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff und durch das Nichtvorhandensein von ölbildendem Gas und Wasserstoff.

Einer Mittheilung von E. G. Lambert (3) über die Zusammensetzung mexikanischer Trink- und Mineralwasser entnehmen wir die nachstehenden Analysen der Schwefelquelle von Monterey und mehrerer Quellen der Marias-

Mexi-
canische.

(1) Petersb. acad. Bull. XI, 897. — (2) Jahresber. f. 1855, 1008. — (3) Ann. chim. phys. [4] XII. 309.

Inseln (zwischen Saint-Blas und Mazatlan). Die Schwefelquelle von Monterey enthält (neben Spuren von Eisen und einer nicht bestimmten Menge organischer Substanz) auf ein Liter in Grm. :

Chlornatrium	0,074	Schwefels. Kalk . .	0,104
Chlorcalcium	0,010	Kiesels. Thonerde . .	0,027
Chlormagnesium	0,019	„ Kalk	0,085
Zweifach-kohlens. Kalk .	0,207	Schwefelwasserstoff	0,0027
„ „ Natron	0,025	Kohlensäure (frei)	0,167 Liter.

Die Quellen der Marias-Inseln enthalten (neben merklichen Mengen von Eisen, Thonerde und organischer Materie) auf ein Liter in Grm. :

	Schwefelquellen			Wasser	Trinkwasser	
	de la Tuilerie	de la Casita	de la Valetta	de la Magda- lena	de la Casita	de la Va- letta
Schwefelwasserstoff . . .	0,02184	0,01887	0,00541	—	—	—
Kieselsäure	0,07500	0,13300	0,03400	0,200	0,100	0,075
Kohlens. Kalk	0,25300	0,09800	0,30300	—	0,118	0,109
„ Natron	0,19600	2,69900	0,28900	0,374	0,357	0,437
Schwefels. Kalk	0,05700	—	—	1,398	—	0,086
Chlornatrium	0,14200	0,10200	0,28500	0,650	0,102	0,263
Schwefels. Natron	—	0,09200	Spur	0,855	0,122	—
Summe	0,74464	3,13800	0,91600	3,477	0,799	0,970

Meteorite.
Anatomie
der
Meteorite.

Daubrée (1) hat nachstehende, für das Studium der Anatomie der Meteoreisen wichtige Beobachtungen mitgetheilt. Taucht man eine polirte Platte des Meteoreisens von Charcas oder von Caille in eine Lösung von schwefels. Kupfer, so bildet sich zuerst ein auf noch weißem Grund kupferroth erscheinendes Netz von Schreibersit-Nadeln und unmittelbar darauf umgiebt sich jede Nadel mit einem nach der inneren wie äußeren Seite scharf begrenzten Ring oder einer Aureole von Kupfer.

(1) Compt. rend. LXIV, 685; Instit. 1867, 106.

Kaum haben sich diese Aureolen gebildet, so überziehen sich die noch freien Stellen der Fläche ebenfalls mit Kupfer. Dieser letztere Ueberzug läßt sich nicht durch Reiben, wohl aber durch Behandeln mit Ammoniak entfernen und die Fläche des Meteoreisens zeigt dann (noch deutlicher wenn man die Verkupferung in dem Augenblick, wo die Aureolen entstehen, unterbricht und das überschüssige Kupfersalz durch Waschen mit viel Wasser hinwegnimmt) eine von den Widmannstätten'schen Figuren wesentlich verschiedene, von Daubrée als Ausgangsnetz (*reseau de départ*) bezeichnete Structur. Man erkennt die langen, parallelen, lebhaft glänzenden, von der Aureole umgebenen Schreibersit-Nadeln auf der feinkörnigen grauen Grundmasse. — Um zu erkennen, ob in einem Meteorstein, der gleichzeitig Silicate und metallische Theile enthält, das Eisen als zusammenhängende Masse oder in isolirten Körnern vorhanden ist, empfiehlt Daubrée (1) ein rasch zum Rothglühen erhitztes Stück des Steins unter kaltem Wasser oder (zur völligen Verhinderung der Oxydation des Metalls) unter Quecksilber abzuschrecken. Er fand so, daß das Eisen in dem Meteorit von Sierra de Chaco in einzelnen Körnern, in dem von Atacama dagegen als zusammenhängende und von Silicatkörnern durchsetzte Masse enthalten ist. In dem Meteorit von Rittersgrün sind dagegen das Silicat wie das Eisen als zusammenhängende und in einander verwachsene Massen vorhanden.

Th. Graham (2) hat, im Anschluß an Seine Untersuchungen (3) über das Absorptionsvermögen der Metalle für Wasserstoff, nachgewiesen, daß dieses Gas auch in dem Meteoreisen eingeschlossen ist. Das nach der Analyse

(1) *Compt. rend.* LXV, 148. — (2) *London R. Soc. Proc.* XV, 502; *Phil. Mag.* [4] XXXIV, 289; *Chem. News* XV, 273; *Compt. rend.* LXIV, 1067; *Bull. soc. chim.* [2] VIII, 164; *N. Arch. ph. nat.* XXIX, 239; *J. pharm.* [4] VI, 437; *Pogg. Ann.* CXXXI, 151; *J. pr. Chem.* CII, 191; *Zeitschr. Chem.* 1867, 475; *Zeitschr. anal. Chem.* VI, 416; *Chem. Centr.* 1867, 978. — (8) *Jahresber. f.* 1866, 48.

Wasserstoff-
gehalt.

von Wehrle (1) neben Spuren Kupfer 90,88 pC. Eisen, 8,45 pC. Nickel und 0,66 pC. Kobalt enthaltende Meteor-eisen von Lenarto liefert beim Erhitzen in einer (mit einem Sprengel'schen Vacuumapparat in der Kälte luft-leer gemachten) Porcellanröhre ein Gas, welches fast nur aus Wasserstoff besteht. Ein Stück dieses Meteor-eisens von dem Gewicht 45,2 Grm. und dem Vol. 5,78 CC. ent-wickelte bei $2\frac{1}{2}$ stündigem Glühen 16,53 CC. (das 2,85fache Vol.) Gas, von dem die erste wie Wasserstoff brennende Portion (5,38 CC.) weder Kohlensäure noch einen durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoff enthielt; die zweite Portion (9,64 CC.) bestand aus 85,68 pC. Wasser-stoff, 4,46 pC. Kohlenoxyd und 9,86 pC. Stickstoff. — In dem Gas, welches von gewöhnlichem Eisen in einem Koh-lenfeuer absorbirt wird, ist Kohlenoxyd der vorherrschende Bestandtheil. 23 Grm. (3,01 CC.) Hufeisennägel lieferten beim Erhitzen in der angegebenen Weise in $4\frac{1}{2}$ Stunden 7,98 CC. (das 2,66fache des Vol.) an Gas, welches in der ersten Portion 35 pC. Wasserstoff, 50,3 pC. Kohlenoxyd, 7,7 pC. Kohlensäure und 7 pC. Stickstoff enthielt. — Da im Lichte der Fixsterne Wasserstoff nachgewiesen ist und dieses Element nach Secchi auch den Hauptbestandtheil einer zahlreichen Klasse von Sternen ausmacht, von denen α Lyrae (Vega) der Typus ist, so vermuthet Graham, daß das Lenartoeisen aus einer Wasserstoffatmosphäre stamme, die dichter als die unserige sein müsse, da das Schmiedeeisen unter dem Druck von einer Atmosphäre nicht mehr als sein gleiches Vol. Wasserstoff absorbire.

Kohlenstoff-
gehalt.

H. B. Geinitz (2) spricht sich bezüglich des Ge-halts an Kohlenstoff und bituminösen Substanzen in Meteor-steinen dahin aus, daß zwar graphitischer oder amorpher Kohlenstoff als Urkohlenstoff darin enthalten sein könne, der Gehalt an Wasser, an humusartigen oder bituminösen

Stoffen und an Ammoniak aber terrestrischen Ursprungs sei und dafs somit diese Bestandtheile weder auf einen Wassergehalt noch auf organisches Leben im Weltraum zu schliessen berechtigen.

Auf eine von Ch. U. Shepard (1) gegebene neue Classification. Classification der Meteoriten müssen wir verweisen, ebenso auf die von Daubrée (2) für die Meteoritensammlung des Pariser Museums angenommene.

W. v. Haidinger (3) hat die Tageszeiten von 126 Nachrichten über Meteoritenfälle. Meteoritenfällen vergleichend zusammengestellt.

W. v. Haidinger (4) hat Bemerkungen über den am 18. Nov. 1835 zu Simonod in der Gemeinde Belmont, Dép. de l'Ain, gefallenen Meteoriten mitgetheilt.

G. Rose (5) giebt eine Beschreibung der am 9. Juni 1866 zu Knyahinya in Ungarn gefallenen und dem Berliner mineralogischen Museum von der Ungarischen Academie zum Geschenk gemachten Meteorsteine.

Augeraud (6) berichtet über einen Aërolithenfall, welcher am 9. Juni 1867 Abends in der Ebene von Tadjera (Amer Guebala), 15 Kilometer südöstlich von Setif in Algerien statt fand.

Daubrée (7) gab eine genaue Beschreibung der 625 Kilogr. schweren Meteoreisenmasse von Caille (Alpes-Maritimes) und der 1867 nach Paris gebrachten, 780 Kilogr. wiegenden von Charcas, San-Luis-de-Potosi (Mexico).

A. Kuhlberg (8) theilt die Analyse und die Beschreibung der nachstehenden Meteoriten mit :

I. Meteorit von Nerft in Kurland, vom 31. März Meteorit von Nerft. (12. April) 1864; die Analyse dieses Meteoriten, von welchem ein 5644 Grm. schweres Stück (spec. Gew. 3,555

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 22; Jahrb. Min. 1867, 719. — (2) Compt. rend. LXV, 60. — (3) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 181, 185. — (4) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 127. — (5) Berl. acad. Ber. 1867, 303. — (6) Compt. rend. LXV, 240. — (7) Compt. rend. LXIV, 683. — (8) Arch. für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands (erste Serie) IV, 1.

bei Pohgel, ein anderes 4703 Grm. schweres (spec. Gew. 3,4341) bei Swajahn gefunden wurde, ergab im Mittel A für die Gesamtzusammensetzung; B für die einzelnen Bestandtheile :

	S	Fe	P	SiO ₂	Chrom- eisen	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	
A	2,022	8,364	0,048	39,997	0,649	15,986	25,595	3,524	
	Ni(Co)	CaO	Mn	MnO	KO	NaO	Summe		
	1,316	0,046	0,097	0,028	0,078	0,651	98,399.		
	Einfach- Schwefeleisen	Phosphor- nickeleisen		Chrom- eisenstein		Silicate		Summe	
B	5,560	6,258		0,649		85,905		98,399.	

Die 85,905 pC. der Silicate bestanden zu 46,551 pC. aus einem durch Säuren zersetzbaren Silicat von der Formel des Olivins, zu 29,090 pC. aus durch Säuren nicht zersetzbarem Augit und zu 10,264 pC. aus einem Thonerde-Alkali-Silicat von unbestimmter Formel.

Von Honolulu.

II. Meteorit von Honolulu auf Owahu (Sandwichsinseln), nach Kotzebue's Beschreibung am 14. September 1825 gefallen. Spec. Gew. 3,5309. Die Analyse gab :

	S	Fe	P	SiO ₂	X *)	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	Ni	Mn	NaO	KO	Summe
A	2,29	6,45	0,04	39,65	1,35	19,15	24,51	1,93	1,68	0,21	0,88	Spur	98,09.

*) Chromeisenstein.

	Einfach- Schwefeleisen	Phosphor- nickeleisen	Chrom- eisenstein	Silicate	Summe
B	6,30	4,32	1,35	86,12	98,09.

Die 86,12 pC. der Silicate zerfallen in 47,88 pC. Olivin, 30,85 pC. Augit und in 7,39 pC. eines Thonerde-Natron-Silicats von der Formel des Oligoklases.

Von Bachmut.

III. Meteorit aus dem Gouvernement von Ekaterinow in Südrussland, am 3. Februar 1814 in dem Bachmutter District gefallen (1). Spec. Gew. 3,563. Zwei Analysen dicht neben einander liegender Stücke ergaben :

(1) Vgl. auch die Analyse von Wöhler, Jahresber. f. 1862, 830.

	S	Fe	P	SiO ₂	X *)	FeO	MgO		
A	a	2,516	8,105	0,042	40,209	0,644	22,374	20,115	
	b	2,211	8,928	0,051	38,971	0,939	15,236	26,625	
	Al ₂ O ₃	Ni(Co)	CaO	Mn	MnO	NaO	KO	Summe	
	a	2,884	1,195	0,069	0,228	0,036	0,519	Spur	98,986
	b	2,554	1,298	Spur	0,185	0,045	0,784	—	97,782

*) Chromsenstein.

*) Chromselenstein.

	Einfach-Schwefeleisen	Phosphor-nickeleisen	Chrom-eisenstein	Silicate	Summe
B{a	6,919	5,167	0,644	86,209	98,986
b	6,108	6,570	0,939	84,165	97,782

Die Silicate bestanden zu 44,391 bis 43,524 pC. aus Olivin, zu 31,861 bis 30,754 pC. aus Augit und zu 9,954 bis 9,888 pC. aus einem Thonerde-Natron-Silicat von unsicherer Constitution.

IV. Meteorit von Lixna, am 30. Juni 1820 bei dem Von Lixna. Dorfe Lasdani unfern Lixna und nicht weit von Dünaburg gefallen; früher schon von Grotthuss (1) und Laugier analysirt. Spec. Gew. 3,733 bis 3,721. Die von Kuhlberg ausgeführte Analyse ergab im Mittel :

	S	Fe	P	SiO ₂	X *)	FeO	MgO	Al ₂ O ₃
A.	2,124	18,948	0,141	36,458	0,695	13,154	25,073	2,517
	Ni(CO)	CaO	Mn	MnO	NaO	KO	Summe	
	1,707	Spur	0,414	0,029	0,719	Spur	99,974	

*) Chromselenstein.

	Einfach-Schwefeleisen	Phosphor-nickeleisen	Chrom-eisenstein	Silicate	Summe
B	5,841	15,493	0,695	77,945	99,974.

Die Silicate zerfallen in 39,526 pC. Olivin, 32,106 pC. Augit und in 6,312 pC. eines Thonerde-Natron-Silicats.

E. H. von Baumhauer (2) theilt die von Ihm selbst Von Prambanan. (A), sowie von A. H. van der Boon Mesch (B u. C.) ausgeführten Analysen eines Meteoreisens von Prambanan, (Distr. Soerakarta, Java) mit, von welchem die etwa einen Cubikmeter messende Hauptmasse noch in Soerakarta aufbewahrt wird. Das mit einem dünnen schwärzlichen Ueberzug bedeckte und auf der polirten Fläche nach der Ein-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 989. — (2) Archives néerland. des sciences exactes et naturelles I, 465.

wirkung von Salpetersäure die Widmanstädten'schen Figuren zeigende Stück hatte das spec. Gew. 7,831 bis 7,481 und enthielt :

	Fe	Ni	X *)	Summe
A	96,71	2,88	0,43	100,00
B	98,77	5,91	0,31	100,00
C	94,96	4,83	0,22	100,00

*) Spuren von Kobalt, Sulfium und Verlust.

Vom Cap.

E. H. von Baumhauer und F. Seelheim (1) fanden bei einer Analyse des schon von Uricoechea (2) untersuchten Meteoreisens vom Cap der guten Hoffnung :

Fe	Ni	Co	P	Cu	Summe
82,77	14,82	2,52	0,26	Spur	99,87.

Von Russel-Gulch und Bear Creek.

J. L. Smith (3) bezeichnet das im Jahresber. f. 1866, 1010 erwähnte Meteoreisen von Russel Gulch, Colorado, als „Russel-Gulch-Meteoreisen“, und ein zweites, in demselben Territorium bei Bear Creek unweit Denver aufgefundenes (5) als „Bear-Creek-Meteoreisen“. Dieses letztere wiegt 500 Pfund, ist grob krystallinisch, zeigt silberglänzende Blätter und enthält Magnetkies, Schreibersit und Nickeleisen. Die von Smith ausgeführte Analyse ergab A für den Magnetkies; B für das Nickeleisen :

	S	Fe	Ni	X *)	Summe	
A	85,08	61,82	0,41	1,81	99,12	
	Fe	Ni	Co	Cu	P	Summe
B	88,89	14,06	0,88	Spur	0,21	98,99

*) Unlös. Rückstand.

Von Bonanza.

Ch. U. Shepard (5) fand in dem im Jahresber. f. 1866, 1007 erwähnten Meteoreisen von Bonanza, Cohahuila in Mexico (von welchem einige der kleineren Massen zwischen 2000 und 3000 Pfund wiegen sollen), 97,9 pC. Eisen und 2,1 pC. Nickel, mit Spuren von Chrom, Kobalt, Magnesium und Phosphor. Das spec. Gew. ist = 7,825.

(1) Archives néerland. des sciences exactes et naturelles II, 337. — (2) Jahresber. f. 1854, 917. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 66; J. pr. Chem. CI, 500; Chem. Centr. 1867, 784. — (4) Vgl. Sill. Am. J. [2] XLII, 286. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIII, 384; Chem. Centr. 1867, 784.



Autorenregister.

- Abel (F. A.), Untersuchungen über Schießbaumwolle 912.
- Abich (H.), Gase der Schwefelquelle von Michallow im Kaukasus 1043.
- Ahrens (W.), vgl. bei Fittig (R.).
- Akin, Calorescenz der Metalle 104.
- Alexeyeff (P.), Bildung und Metamorphosen des Azobenzids und Azoxybenzids 503; über Nitrotoluol 666.
- Alfraisie (P.), Darstellung eines aus pikrins. Triäthylrosanilin bestehenden Anilindrüns 964.
- Allemann (H.), fette Säuren des Maisöls 765; Analyse des Sauerbrunnens von Ebriach in Kärnten 1039.
- Amos (C. E.) und Anderson (W.), Gewinnung des Natrons aus Stroh-papierlauge 953.
- Anderson (W.), vgl. bei Amos (C. E.).
- André (J.), Untersuchung des Granits von Hausenberg im bayerischen Wald 1029.
- Andrews (Th.), Verhalten und Nachweisung des Ozons 180.
- Apjohn (J.), Analyse von krystallisiertem und geschmolzenem Aetnatron 903.
- Arents (A.), Analyse des Parzits von Mono County, Californien 982.
- Aronheim (F.), Einfluß von Salzen auf die Strömungsgeschwindigkeit des Bluts 798.
- Artus, Anwendung von platinirter Kohle in den Essigbildnern 948.
- Aubel (C.), Bestimmung des Kupferoxyduls 852; Gewinnung des Kupfers aus Schlacken 886; Anwendung von gebranntem Kalk beim Hohofenbetrieb 889.
- Augeraud, Aetrolithenfall von Tadjera (Algerien) 1047.
- Baeyer (A.), über Condensationsproducts und Isomerieen 333; Vorlesungsversuch mit Propargyläther 575.
- Baeyer (A.) und Liebreich (O.), Protagon als Glucosid 808.
- Bail (Th.), Hefenbildung durch Pilze 748.
- Baille (J. B.), Beziehung der Dispersion von Flüssigkeiten zur Temperatur 98; optische Eigenschaften von Kalknatronglas 922.
- Baker (W.), über Entfernung des Schwefels und Phosphors aus Roheisen 890.
- Baltzer (A.), Verhalten der Anissäure gegen Chloracetyl 445; acetylzuckers. Äethyl 475.
- Barber (J.), Analyse des Olivingabbro von Reys 1025.
- Barff (F. S.), Trennung von Eisen, Thonerde und Chrom 849; Erkennung des Cyans neben Chlor 861; Conservirung verwitterbarer Steine u. s. w. 919.
- Barfoed (C. F.), Verhalten der Zinnsäuren 267; Verhalten der Gallussäuren 447.
- Barker (G. F.), Constitution der Säuren und Nomenclatur 121 f.

- Barth (L.), Derivate der Protocatechusäure 445; über künstliche Harzbildung 728.
- Basset (H.), Identität von Julin's Chlorkohlenstoff mit Hexachlorbenzol 608.
- Baudrimont (A.), Analyse von Guano und Dünger 927.
- Baudrimont (E.), Einwirkung von Chlorschwefel auf Zinn, Antimon, Arsen u. s. w. 159.
- Bauer (A.), Einwirkung von Chlor auf Diamylen 582.
- v. Baumhauer (E. H.), Lichtentwicklung bei langsamer Oxydation 126.
- v. Baumhauer (E. H.) und van der Boon Mesch (A. H.), Analyse des Meteoreisens von Pramaban (Java) 1049.
- v. Baumhauer (E. H.) und Seelheim (F.), Analyse des Meteoreisens vom Cap der guten Hoffnung 1050.
- Baumstark (E.), Einwirkung von Schwefelsäureoxychlorür auf Aethylen 559.
- Baxt (W.), physiologische Wirkung einiger Opiumbasen 525.
- Bechamp (A.), über die vibrierenden Körperchen der Seidenraupe 743.
- Becker (Th.), Bestimmung des Kali's in den Stassfurter Abraumsalzen 843.
- Bequerel, Electrocapillarwirkungen 111.
- Beilstein (F.), Einwirkung des Broms auf Toluol 663.
- Beilstein (F.) und Kuhlberg (A.), über die Chloride der Toluole 660; über substituierte Alkohole und Aldehyde der Benzylgruppe 668.
- Bell (J. C.), Löslichkeit des Chlorblei's in Wasser und Salzsäure 273.
- Bellamy (F.), Bestimmung organischer Substanzen im Wasser 829.
- Bennington, neues Photometer 103.
- Bergemann (C.), Analyse des Pastreits von Paillères 1005.
- Bérigny und Salleron, zur Nachweisung des Ozons 182.
- Bernard, Anwendung von oxydirtem Oel in der Krappfärberei 959.
- Bernard, Scheurer und Tempé, Wiedergewinnung des Indigs aus gefärbten Lumpen 959.
- Bersch (J.), Verhalten von wasserhaltigem Kobaltchlorür beim Erhitzen 291.
- Berthelot (M.), Luftthermometer zur Bestimmung hoher Temperaturen 38; über Wärmevergänge beim Mischen von Flüssigkeiten 71; Einfluss der Wärmevergänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen 73; über weichen Schwefel 149; über Oxydation organischer Verbindungen 334; über Reduction organischer Verbindungen durch Jodwasserstoff 342; Isomerie der Nitrile 368; Electrolyse der Aconitsäure 386; Bildung von Aethylameisensäure 388; Baryumalkoholat 543; Constitution der aromatischen Verbindungen 590; über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers 591; über Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure 604; Synthese des Toluols aus Benzol und Sumpfgas 660; Verhalten des Naphthalins gegen Jodwasserstoff 709; über das Reten 723.
- Bettendorf (A.), allotropische Modificationen des Arsens 252.
- Beyer (A.), über den Keimproceß der Lupine 761.
- Beyer (G.), Derivate des Tyrosins 495.
- Bickerdike (W. E.), zur Darstellung von krystallisiertem Phenol 611.
- Biedermann (R.), vgl. bei Hübner (H.).
- Bigot (J.) und Fittig (R.), Einwirkung von Brom auf Amylbenzol 611; über Amyltoluol 667; über Amylxylo 697.
- Björklund (G.) und Casselmann (A.), Analyse der Quellen von Druseniki im Gouvernement Grodno 1042.
- Birnbaum (K.), Verbindungen von Platinchlorid mit schwerlöslichen Chlormetallen 310 f.; über Aethylen-, Propylen- und Amylenplatinchlorür 560.
- Birner und Lucanus, Wasserculterversuche 760.
- Bischof (C.), Analyse verschiedener feuerfester Thone 919.
- Bischof (G. d. j.), colorimetrische Bestimmung des Kupfers 852.
- Bittsanský, Analyse des Enargits von Parad 976.
- Bizarre und Labarre, Apparat zur Aufbewahrung des Petroleums 947.
- Bizio (G.), Glycogen der Mollusken 741.
- Blagden (W. G.), über Entsilberung des Blei's 887.

- Blake (J. M.), Krystallform des Terpins 724; vgl. bei Johnson (S. W.).
- Bobierre (A.), Verhalten des Chlorkalks im Licht 909.
- Böttger (R.), über Construction hydro-electrischer Ketten 118 f.; Darstellung von Sauerstoff aus übermangans. Kali 124; Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf trockene Metallverbindungen 154; Verhalten einer Mischung von zweifach-chroms. Ammoniak und Pikrinsäure 246; Verhalten der übersättigten Lösung des essigs. Natrons 390; Verplatinirungsfähigkeit für Kupfer, Messing und Neusilber 897; Bereitung von Copalrnis 968.
- Bohn (C.), über negative Fluorescenz und Phosphorescenz 103.
- de Boisbaudran (Lecoq), vgl. Lecoq de Boisbaudran.
- Bolley (P.), zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser 831; zur Bestimmung des Ammoniaks nach Chapman 842; über Schwarzfärben und Schweren der Seide 966.
- Boltzmann (L.), überspezifische Wärme der Gase 58.
- Bontemps, Ursache der Entglasung 924.
- van der Boon Mesch (A. H.), vgl. bei von Baumhauer (E. H.).
- Boricky (E.), Analyse von Schwefelantimonblei 973; über Duffrenit, Bernait und Kakoxen von St. Benigna 999; Analyse des Barrandits und Sphärits 1000; Analyse des Delvauxits von Nena 1001.
- Borodin (J.), vgl. bei Famintzin (A.).
- Boracow (El.), Wirkung des Lichts und des Stickoxyduls auf Pflanzen 758.
- Bothe, neues Photometer 103; über T. du Mothay's Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff 899.
- Bouilhet (H.), Fortschritte in der Galvanoplastik 899; vgl. bei Christofle (P.).
- Bourgoin (E. A.), über Electrolyse organischer Säuren 881, 886.
- Bourgougnon, Verarbeitung des Talgs bei der Stearinsäurefabrikation 945.
- Boussingault (J. B.), Verhalten schwefels. Salze beim Glühen 151; zuckerartige Substanz der schwarzen Kirschen 741; über die Wirkung des Quecksilberdampfs auf Pflanzen 755; über die Bestimmung des Zuckers durch Gährung 873; Untersuchung über die Gährungsproducte zuckeriger Fruchtsäfte 938; Zusammensetzung des Safts der Agave americana und des Pulque 941.
- Braun (C. D.), Zusammensetzung von basisch-kohlens. Kobaltoxydul und Verhalten des Kobaltoxyds beim Glühen 293; Bildungsweisen von Kobaltaminsalzen 294; Bildung von Anilinfarben im Kleinen 506; Verhalten des Indigs und der Lackmustinctur gegen Zinn- und Kupfersalze 729; Bestimmung der Salpetersäure und von wirksamem Sauerstoff 834; Erkennung von salpetriger Säure und Salpetersäure 839; Nachweisung des Mangans 845; Nachweisung des Molybdäns 852.
- Braun (E.), Verhalten von Kupferoxydhydrat gegen schwefels. Eisenoxydul 301.
- Braun (F.), über Trinkbarmachung des Meerwassers 943.
- Breithaupt (A.), Nantokit aus Chile 1007.
- Brescius (E.), Natrongehalt der glasi- gen Phosphorsäure 145; Zinkgehalt des mittelst Salzsäure und Zink entwickelten Wasserstoffs 847.
- Brimmeyr (R.), über das Absorptionsvermögen von Knochenkohle für lösliche Substanzen 938; über Anilinfarbstoffe 961; Gewinnung des Arsens aus Fuchsinrückständen 965.
- Brio (A.), optische Eigenschaften des unterschwefels. Baryts, oxals. Ammoniaks, weins. Natrons und azeisens. Kupferoxyd-Strontians 102.
- Brisse, Sodafabrikation aus kiesel. Natron 907.
- Brodie (B. C.), neue chemische Theorie 29.
- Browning (J.), Spectren der Novemberteure 107.
- Brücke (E.), Verhalten der Eiweißkörper gegen Borsäure 772.
- Brückner (E. G.), Gummiharz der Myrrhe 728.
- Brückner (W. H.), vgl. bei Fittig (R.).
- Brugnatelli, Gasentwickelungsapparate 884.
- Brummer (L.), vgl. bei Otto (R.).
- Brunck (H.), über Bromnitroderivate des Phenols 618.

- Bruns (P.), Verhalten der Substanz der Hornhaut des Auges 818.
- Brush (G. J.), Turgit von Salisbury, Connecticut 981.
- Buchanan (J. G.), Bildung von Aethylisäthionsäure 560.
- Buchner (A.), Analyse der Trinkquelle zu Neumarkt in der Oberpfalz 1036.
- Bucholz (W.), Einfluss des Phenols auf Gährungsprocesse 742.
- Büchner (Ph.), Bestimmung der Gerbsäure 863.
- Buff (H. L.), Einwirkung von Natriumamalgam auf Mono- und Dichlorhydrin 874.
- Buignet, vgl. bei Bussy.
- Buliginsky (A.), Sarkosin-Chlorsink 495; über das Vorkommen des Phenols im Harn 813.
- Bulk (C.), Analyse des Feldspaths von Karlsbad 988.
- Bunsen (R.), Verfahren zur Bestimmung des spec. Gew. von Gasen und Dämpfen 83; Temperatur der Flamme des Kohlenoxyds und Wasserstoffs 89.
- Bussy und Buignet, Temperaturänderungen beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten 69.
- Butlerow (A.), über Hexamethylenamin 500; Nichtgiftigkeit des Zinkmethyls 538; Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Jodäthyl und Jodmethyl 543; Darstellung von Glycolchlorhydrin 563; über Propylen aus Jodalyl und aus Amylalkohol 568; Derivate des Trimethylcarbinols (tertiären Pseudobutylalkohols) 575.
- Butlerow (A.) und Ossokin (M.), Darstellung von Glycoljodhydrin und Verhalten desselben gegen Zinkmethyl und Zinkäthyl 564.
- Cail, vgl. bei Périer.
- Cailletet (J.), Einfluss des Lichts auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen 757; Anwendung von Natriumamalgam zur Amalgamirung von Metallen 898.
- Calberla (E.), Titaneisenerz vom Löbauer Berg 980.
- Calvert (F. C.), oxydirende Wirkung von Kohle 125; über den Phosphorsäuregehalt der Baumwolle 764.
- Campbell (D.), zur Bestimmung organischer Substanzen im Wasser 828.
- Cannizzaro (S.), Einwirkung des Broms auf Toluol 663.
- Carius (L.), Oxydationsproducte des Benzols 607; Bildung von Chlorbenzol und Dichlorchinon neben Trichlorphenomalsäure 644.
- Caro (H.), blaue und violette Farbstoffe aus Rosanilinblau und -violett 962.
- Caro (H.) und Griefe (P.), Triamidazobenzol als Bestandtheil des Phenylbrauns 503; Darstellung von explosivem chroms. Diazobenzol 915.
- Carstanjen, Untersuchung über Thallium 275, 282.
- Carvès und Thirault, Darstellung von Anilingrau (Murein) 964.
- Casselmann (A.), Verhalten fetter Oele gegen verschiedene Agentien 877; vgl. bei Björklund (G.)
- Castholaz (J.), Prüfen der künstlichen Pikrinsäure 622.
- Čech (C. O.), zur Darstellung der Viridinsäure 480; über die Bestimmungsmethoden der Gerbsäure 863.
- Champonnois, Behandlung des Rübensaftes bei der Zuckergewinnung 934.
- Chapman (E. Th.), Verhalten des Stickoxyds gegen Jodwasserstoffsäure 177; Darstellung von salpetrig. Kali 187; Untersuchung über Oxydation organischer Verbindungen 340; Bildung von Ameisensäure durch Oxydation von Kohle 387; Oxydation der Ameisensäure 388; Darstellung von Zinkäthyl 541; über Darstellung von salpetrig. Amyl 547; Verhalten der Aether der salpetrigen Säure gegen Jodwasserstoff 548; Bildung von Butylen aus Bromäthylen und Zinkäthyl 581; Bestimmung des Ammoniaks 841; Entfernung stickstoffhaltiger organischer Materie aus hartem Wasser 948; vgl. bei Schenk (R.) und bei Wanklyn (J. A.).
- Chapman (E. Th.) und Smith (M. H.), Untersuchung über Oxydation organischer Verbindungen 337; Darstellung des Diäthoxalsäureäthers 451; Oxydation der Diäthoxalsäure 452; Oxydationsproducte von Aethomethoxalsäure, Dimethoxalsäure und Methylacetone 458; Unterscheidung der Citronensäure von Weinsäure 467; Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor und Zink auf Jodäthyl 543; Darstel-

- lung und Verhalten der Aether der salpetrigen Säure und Salpetersäure gegen verschiedene Agentien 547.
- Chapoteaut (P.), vgl. bei Girard (Ch.) und bei de Laire (G.).
- Chautard (J.), Demonstration des Diamagnetismus des Sauerstoffs 119.
- Chevrier, über Chlorschwefel 158.
- Christofle (P.) und Bouilhet (H.), Verällberung und Vergoldung von Metallen durch Amalgamation 898.
- Chydenius (J. J.), Darstellung des Pseudohexylenharnstoffs 497; Derivate des Cetens 588.
- Church (A. H.), Löslichkeit des schwefels. Kalks 192; zur Geschichte der Benzolreihe 607; Analyse des Osteoliths von Eichen 1002.
- Cirio, Conservirung von Fleisch u. s. w. 930.
- Clark (J.), vgl. bei Pattison (M.).
- Claus (A.), Constitution der Nitrile 369; Einwirkung von Kalihydrat auf Acrolein 404; Darstellung von Oxanilsäure 451; Verhalten der Bernsteinsäure gegen Zink, Natriumamalgam u. s. w. 459; Constitution der Bernsteinsäure 462; Constitution des Harnstoffs 497; Verhalten von schwefels. Aethyl gegen Jodäthyl und Zink 555; Verhalten des Amylalkohols gegen Salpetersäure 581.
- Claus (A.) und Keesé (C.), Beziehungen zwischen Neurin und Sinkalin 494.
- Clémantot, Glasur von Thonwaaren 920; Ursache der Entglasung 924.
- Cleve (P. T.), Untersuchung über ammoniakalische Platinverbindungen 321 f.
- Cleve (P. T.) und Nordenskjöld (A. E.), Zusammensetzung verschiedener dem Hisingerit verwandter Colloidalsilicate 989.
- Coffey (A.), Apparat zur fractionirten Destillation von Mineralölen 885.
- Commaille (A.), Bildung von schweflign. Kupferoxyduloxyd und schweflign. Kupferoxyduldoppelsalze 800.
- Cook, Analyse des Cryptopins 524.
- Cooke jun. (J. P.), Vorlesungsversuche zur Demonstration der Volumverhältnisse 124; Bestimmung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silicaten 848; neue Form des Endiometers 884; Kryophyllit und Lepidomelan und Cyrtelyt von Rockport 984; über die Krystallform des Kämmererits, Chlorits und Klinochlors 993.
- Corenwinder (B.), über die Function der Wurzeln 759.
- Cossa (A.), zur Nachweisung des Ozons in der Luft 182; Analyse von Bodenarten 927.
- Coste und de Rosnay (Taupin), Gewinnung des Ammoniaks aus verdünnten Flüssigkeiten 903.
- Cox (E. T.), Fahlers von Little Rock, Arkansas 975.
- Crafts (J. M.), arsens. und arsenign. Aethyl 551.
- Crawshaw, Gewinnung des Eisens aus Frischschlacken 890.
- Credner (H.), Kupfererze von Ducktown, Tennessee 975.
- Croft (H.), Palladium-Doppelsalze 331.
- Crookes (W.), Einwirkung von übermangans. Kali auf Magnesium, Aluminium und Thallium 250; Krystallisation des Glycerins 578; Adjustirung chemischer Gewichte 884.
- Crossley (W.), über den Hohofenprocess 889.
- Crum-Brown (A.), über Brodies chemische Theorie 30.
- Damour (A.), Analyse einer altamerikanischen Gold-, Silber-, Kupfer-Legirung 897.
- Dana (J. D.), über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Constitution 4; über systematische mineralogische Nomenclatur und Formeln der Silicate 969; über Zusammensetzung und Krystallform der Mineralien der Feldspathgruppe 988; Identität des Turnerits mit Monazit 1001.
- Daniel (L.), Fortführung materieller Theilchen durch den electrischen Strom 117.
- Darmstadt (M.), Verhalten des schwefels. Strontians beim Glühen 152.
- Darmstädter (L.), Zusammensetzung und Krystallform des Goldchlorid-Chlorkaliums und -Chlorammoniums 814.
- Daubeny (C.), ozonometrische Beobachtungen 181.
- Daubrée (P.), Untersuchung über die Einwirkung des Wassers auf Silicate 1011; Beobachtungen über die Anatomie der Meteoriten 1044; Clampi-

- fication der Meteoritensammlung des Pariser Museums 1047; Meteorreisen von Caille (Alpes-maritimes) und von Charcas (Mexiko) 1047.
- Dauzats, verseifbare Substanz (Obreguin) der *Alcea rosea* 766.
- Davy (E. W.), salicylige Säure in Pappelzweigen 770.
- Deane (H.), neuer Gasofen 885.
- Debray (H.), Dissociation von kohlen. Kalk 85; über einige basische Thonerdesalze 199; künstliche Bildung von Atakamit (Kupferoxychlorid) 304.
- Dehérain (P. P.), Einfluss der Düngung mit Kalisalzen 928.
- Delafontaine (M.), über die Dampfdichte der Untersalpetersäure 178; molybdäns. Salze 233.
- Demance, Amalgamiren der Zinkcylinder in hydroelectrischen Ketten 119.
- Desaga (O.), über den Farbstoff der *Sericographis Mohitli* 770.
- Descloizeaux (A.), Krystallform des Corundophyllits und optisches Verhalten einiger Glimmerarten 993; Krystallform und optische Eigenschaften des Pachnoliths 1009.
- Déville (H. St. Claire), über Jodsilberkrystalle 45; über Dissociation des Bromwasserstoff-Amylens und verwandter Körper 79.
- Déville (H. Sainte-Claire) und Troost (L.), Dampfdichte der Untersalpetersäure 177; spec. Gew. der Tantal säure 207; Dampfdichte des Tantalchlorids 208; Darstellung von Nioboxychlorid 215.
- Diakonow, über die Platineyanverbindungen der Eiweißkörper 771; über die phosphorhaltigen Körper der Hühner- und Störche 776; Vorkommen des Lecithins 778; Verdauung von Eiweißstoffen durch Pankreassaft 796; Verhalten der Salze des Blutserums gegen Schwefelwasserstoff 806; Verhalten der Indigeschwefelsäure im Organismus 808.
- Dieterich (E.), Analyse der Asche der Cochenille 822.
- Dilling (G.), Bildung von Aethylpyrophosphorsäure 555.
- Dogiel (J.), Anwesenheit von Essigsäure und Propionsäure in der Galle 811; vgl. bei Huppert (H.).
- Donné (A.), über spontane Zeugung 744.
- Dormoy, Analyse der Quellen von Luxeuil 1040.
- Dorogof, vgl. bei Zabeline.
- Dossios (L.), Theorie der Lösungen 92.
- Douglas (J.), zum Ursprung der Muskelkraft 786.
- Dragendorff (G.), Verhalten organischer Basen gegen verschiedene Lösungsmittel 867; flüchtige Bestandtheil der Canthariden 736.
- Dragendorff (G.) und Masing (E.), Salze des Cantharidins 726.
- Draper (J. C.), Erkennung von Kaffeesurrogaten 932.
- Dronke (A.), Bildung von Gypskry stallen 1004.
- Dronke (F.), zum Ernährungsprocess der Seidenraupe 796.
- Dubois (E.), über Monochlorphenol und Monochlordinitrophenol 613.
- Dubrunfaut, Bestandtheile der Knollen von *Helianthus tuberosus* 768; Ursache der Zuckerarmuth der Runkelrüben 929; Bestimmung von krystallisirbarem Zucker und Melasse in Rüben und Rohzucker 932.
- Duchemin (E.), Anwendung der Pikrinsäure in hydroelectrischen Ketten 118.
- Duclaux (E.), Schwefelkohlenstoffhydrat 158.
- Dufresne (H.), Versilberung und Vergoldung von Metallen durch Amalgamation 898.
- Dumas (J.), über Verwerthung der Pariser Kloakenflüssigkeit zu Dünger 928; Analyse von Glas ritzendem Anthracit 970.
- Dupps (B. F.), vgl. bei Frankland (E.).
- Dupré (A.), über Bildung von Ameisensäure 387; Säure- und Zuckergehalt der Trauben 764; Bestimmung zusammengesetzter Aether im Wein 875; über das Gypsen des Weins 942.
- Duprey, Darstellung von löslichem Anilinviolett (Aethylrosanilinsalz) 962.
- Dusart (L.), Darstellung von blausäurehaltigem Bittermandelöl 415; Umwandlung des Naphthalins in ein zweiatomiges Phenol 719.
- Dybrowsky (W.), Identität des Neurins und Cholins 498.
- Eaton (J. H.) und Fittig (R.), Cyanverbindungen des Mangans 873.

- Engelhardt (A.), fossiles Holz und Knochen aus der russischen Steinkohlenformation 1010.
- Engler (C.), Einwirkung des Broms auf Nitrile 358; Verbindung des Propionitrils und Benzonitrils mit Bromwasserstoff 260; Dimonochlorallylamin und Dimonochlorallylthylamin 501.
- Enz (J. B.), Darstellung von Rhamnoxanthin 733.
- Erdmann (J.), Constitution des Tannenholzes 738; Prüfung der Milch 883.
- Erlenmeyer (E.), über Bildung von Bernsteinsäure aus Aethylidenchlorür 462; Constitution der durch Gährung gebildeten Alkohole 580.
- Erofejeff (M.), optische Eigenschaften des schwefels. Ammoniaks und -Eisenoxyduls 102.
- Esquiron und Gouin, Regenerirung von Braunstein 911.
- Evrard, Darstellung von Aluminiumbronze 896.
- Exner (S.), über Molecularbewegung bei Flüssigkeiten 12.
- Famintzin (A.), Wirkung des Lichts auf die Vertheilung des Chlorophylls in Pflanzen 758; auf die Entwicklung der *Spirogyra orthospira* 759.
- Famintzin (A.) und Borodin (J.), über Stärkebildung in der Birke 759.
- Faust (A.), Darstellung von Brommetallen 175; Eigenschaften und Salze des Trichlorphenols 613; stickstoffhaltiges Glucosid (Acorin) in *Acorus Calamus* 753.
- Fehling (H.), Analyse der Thermen von Wildbad, Liebenzell und Teinach 1035.
- v. Fellenberg (L. R.), Analyse des Granats von Zermatt 984; eines feldspathartigen Minerals 988; des Pennins vom Rimfisobgrat und von Zermatt 992; des Chlorits von Wallis 993; Pikrolith von Zermatt und Serpentin aus dem Wallis und aus Graubünden 996; rhomboëdrischer Kalkspath von Merligen 1005.
- Fellner (A.), Analyse böhmischer und ungarischer Diabase 1027; des Miascits von Ditropatak 1027; des Syenits und Ditroits von Ditro 1028; verschiedener Teschenite 1028.
- Fernlund (J. W.), überjods. Silber 165.
- Feser (J.), Prüfung der Milch 882.
- Fikenschner (J.), Untersuchung der Gesteine der Lunzenauer Schieferhalbinsel 1023.
- Filghmann, zur Gewinnung von Papierstoff aus vegetabilischer Faser 952.
- Fischer (J. K.), Asche der *Syringa vulgaris* 769.
- Fittig (R.), Darstellung von reinem Bromtoluol 664; vgl. bei Bigot (C.) und bei Eaton (J. H.).
- Fittig (R.), Ahrens (W.) und Mattheides (L.), Derivate des Xylols und Methyltoluols 693.
- Fittig (R.) und Brückner (W. H.), Darstellung des Mesitylens 702; Derivate der Mesitylsäure und Nitromesitylsäure 705.
- Fittig (R.), Köbrich (A.) und Jilke (T.), Zersetzungsproducte des Camphers durch Chlorzink 700.
- Fittig (R.) und König (J.), Oxydationsproducte des Aethyl- und Diäthylbenzols 600.
- Fittig (R.) und Storer (J.), Substitutionsproducte des Mesitylens 703.
- Fittig (R.) und Velguth (J.), über Isoxylol 697.
- Fizeau (H.), Ausdehnungscoefficienten verschiedener Chlor-, Brom- und Jodmetalle 43.
- Fleck (H.), Verhalten von Quecksilberdoppelsalzen gegen unterschweflgs. Natron 804; Härtebestimmung des Wassers 826; Bestimmung der Gerbsäure 863.
- Fleischer (E.), Verhalten der phosphors. Thonerde und Bestimmung der Thonerde und Phosphorsäure 844.
- Fleischer (M.), Thionessal und Derivate 676.
- Fleury (G.), Bestimmung des Morphins im Opium 868.
- Flückiger (F. A.), über Copaivabalsam 727.
- Forbes (D.), Kalktiegel für hohe Temperaturen 885; norwegische Magnet-eisenerze 888; Analyse von schwedischem Cementstahl 892; Analyse von Gedingen-Gold aus England 972; Analyse von Fahlerz (Polytelit) von der Insel Man 975; Titaneisen von Süd-Staffordshire 980.
- Fordos und Gelis, über das Verhalten der Bleichsalze 158.

- Foster (G. C.), vgl. bei Matthiessen (A.).
- Fouqué (F.), Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichte und Brechungsvermögen von Salzlösungen 96; Analyse der auf Santorin sich entwickelnden Gase 1081.
- Fournet, Gewinnung und Verarbeitung der Ginsterfaser 958.
- Franck (J.), Rotationsvermögen ätherischer Öle 723.
- Frankland (E.), über Lichtentwicklung in Flammen 126.
- Frankland (E.) und Duppa (B. F.), Producte der Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf essigs. Äthyl 394.
- Fraser (Th. R.), über das Akasga-Gift 766.
- Friedière, Darstellung eines Anilins 964.
- Freese (C.), Phosphorverbindungen des Eisens 282.
- Fremy (E.), über Kieselsäure und kiesel. Salze 202.
- Fresenius (R.), Nichtflüchtigkeit des Eisenchlorids beim Verdampfen der Lösung 287; Verhalten der Phosphorsäure gegen Wasserstoff im Entstehungszustand und Bestimmung der Phosphorsäure im Phosphorit 835; Arsengehalt des kohlens. Natrons, Verhalten des Schwefelarsens gegen concentrirte Säuren und über quantitative Bestimmung von Giften bei gerichtlichen Untersuchungen 846, Analyse der Mineralquellen zu Niederselters und Fachingen 1034.
- de Freycinet (Ch.), über Nutzbarmachung der Kloakenflüssigkeiten Londons 928.
- Friedel (C.) und Ladenburg (A.), Siliciumchloroform, Siliciumameisensäureanhydrid und Siliciumwasserstoff 200; Darstellung des Kieselessigsäureanhydrids 392 f.; Siliciumameisensäureäther 553; Siliciummercaptopan und Siliciumchlorobromür 554; Bildung von Propylen aus Methylchloroacetol und Aceton 569.
- Frisch (K.), Löslichkeit des pikrins. Kali's 622; Verhalten von Eisenchlorid gegen Kreosot und Phenol 684; Untersuchung des Buchenholztheerkreosots 689; Bestimmung des Aetznatrons in der Soda 848; Feuerstein von Rügen 978.
- Fritzsche (J.), über feste Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers 598, 600.
- Fröhde (A.), Einfluß des salpetrigen Ammoniaks der Luft auf Verwitterung u. s. w. 184.
- Frühling (R.) und Grouven (H.), Salpetersäure- und Stickstoffgehalt von Culturpflanzen 763.
- Fuchs (C. W. C.), Analyse des Tabergits von Wermland 992; Analyse des Pyromorphits von Ems 1001.
- Fuchs (J.), Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure im Wasser 830; Darstellung pulveriger Metalle und Legirungen 886.
- Fuchs (M.), zur Bestimmung organischer Substanzen im Wasser 830.
- Fuller, Verfahren zur Extraction gold- und silberhaltiger Erze 887.
- Fumouze (A.), über Darstellung und Bestimmung des Cantharidins 725.
- Gaffield (Th.), Färbung des Glases durch das Sonnenlicht 108; über Färbung des Glases im Licht 925.
- Gaudin (M. A.), mechanische Structur chemischer Verbindungen 333.
- Gauhe (Fr.), über Schwefligsäurecyanid 379; Darstellung von Schwefligsäurechlorid 380; Einwirkung von Schwefligsäurechlorid auf Zinkäthyl 542; Einwirkung von Schwefligsäurechlorid auf Benzol 608; Einwirkung von Jodphosphor auf Pikrinsäure 626.
- Gautier (A.), Verbindung der Blausäure mit Salzsäure 353; neue Base aus salz. Blausäure 355; neue Isomere der Nitrile 365; vgl. bei Simpson (M.).
- Gaynaye und Gignon, Verwendung von Seegras zur Papierfabrikation 953.
- Geinitz (H. B.), über den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt der Meteorsteine 1046.
- Géllis, Eisenoxydbildung aus Schwefel-eisen 949; vgl. bei Fordos.
- Gentilé, Bestimmung des spec. Gew. fester Körper 80.
- Gerlach (G. Th.), Wassergehalt des krystallisirten Zinnchlorüds und spec. Gew. der Lösung 272.
- Gernes (D.), Dissociation von Salzen unter dem Einfluß eines Luftstroms 86.

- Gescher (A.), krystallisiertes Kupferhypersulfidammonium 297.
- Geuther (A.), über Aethyl- und Amylessigsäure 391; Nitrosodipropylin 537.
- Geuther (A.) und Wackenroder (B.), Beziehung der Dithoxalsäure zur Leucinsäure 453.
- Gibbs (W.), über Atomicität, moleculare und atomistische Verbindungen 27; volumetrische Bestimmung von Säuren 825; Sand- und Glasfilter 834; Bestimmung des Mangans 845; Trennung von Nickel und Kobalt 849; Bestimmung des Kupfers 851.
- Gibson (B. W.), Vorrichtung an Schwefelwasserstoffapparaten 885.
- Giffard, Darstellung von unreinem Wasserstoff (Wassergas) 900.
- Gignou, vgl. bei Gaynag.
- Giles (W. B.), Einwirkung von übermangans. Kali auf Quecksilber u. s. w. 250.
- Gintl (W. F.), volumetrische Bestimmung des Ferrocyanalkaliums 862.
- Girard (A.), Darstellung von Bleiweiß 966.
- Girard (Ch.) und Chapoteaut (P.), Einwirkung von Zinnchlorid auf Alkohole 537.
- Girard (Ch.) und de Laire (G.), Darstellung von Mauvanilin 962; Farbstoffe aus Diphenylamin und analogen Basen 963; vgl. bei de Laire (G.).
- Giseke (O.), Erkennung von freier Schwefelsäure in der schwefels. Thonerde 910.
- Gladstone (J. H.), Refractions- und Dispersionsäquivalent von Chlor, Brom und Jod 99; Untersuchung pyrophosphors. Salze 146; Krystallisation des Glycerins 573.
- Glaser (C.), Untersuchung über Zimmtsäure 418.
- Glinsky, vgl. bei Saytzeff (C.).
- Glutz (L.), Darstellung der Chlorsalicylsäure 444; Darstellung von Chlorphenyl (Chlorbenzol) 607; über phosphors. Phenyl und Diphenylphosphorsäure 627; über Chlorphenylschwefelsäure 631; über Oxyulfobenzid und Derivate desselben 635.
- Gössmann (C. A.), Steinsalz von Petit Anse Island 1007.
- Goldschmidt (M.), Darstellung von Pyrrol 515.
- Gondolo, Darstellung von Sauerstoff 125.
- Goppelsröder (F.), fluorescirende Substanz des Kubaholzes 770; über die Prüfung der Milch 882; Analyse der Schiefer des Etlithals 1024; Analysen von feuerfestem Thon aus der Umgegend von Basel u. s. w. 1080.
- v. Gorup-Besanez (E.), Untersuchung über Kreosot 688; Einfluß künstlicher Beleuchtung auf die Luft geschlossener Räume 950.
- Gottlieb (J.), Analyse der Emmenthalquelle zu Gleichenberg in Steiermark 1038.
- Gouin, vgl. bei Esquiron.
- Grabowski (A.), Zusammensetzung und Spaltungsproducte des Ratanhiaroths 483; Verhalten der Filixsäure 484; Gerbstoffe der Eicheurinde und Eichenphlobaphen 488; vgl. bei Hlasiwetz (H.).
- Graebe (C.), über Methylsalicylsäure 430; Bildung von Aethylschwefelsäure aus schwefl. Kali und Jodäthyl 557; Derivate des Tri- und Tetrachlorchinons 649 f.
- Graebe (C.) und Schultzen (O.), über Oxybenzoesäure und Methoxybenzoesäure 413; Verhalten aromatischer Säuren im thierischen Organismus 816.
- Gräber, volumetrische Bestimmung von gebundener Schwefelsäure 837.
- Graham (Th.), über den Wasserstoffgehalt des Meteoreisens von Lenarto 1045.
- Grangé (J. B.), Harnstoffgehalt des Harns bei Bleichsucht 816.
- Grass (C. O.), Bestimmung des Leuchtwerthes des Gases 877.
- Gregory (F.), über Brodie's chemische Theorie 80.
- Grieffs (P.), über Cyanamidobenzoesäure 410; Diazobenzoesäureimid u. s. w. 412; über Betadibrombenzol und Betachlorbrombenzol 608; vgl. bei Caro (H.).
- Grimaux (E.), über die Constitution von Benzoin u. s. w. 416; Monobrom- und Dibromgallussäure 448; über Nitrobenzylalkohol 671; vgl. bei Lauth (Ch.).
- Groschans (J. A.), über Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung 63.

- Grothe (H.), Unterscheidung von Baumwolle und Wolle 953.
- Grouven (H.), Bestimmung des Chlorgehalts der Rüben 984; vgl. bei Frühling (R.).
- v. Gruber (O.), vgl. bei Otto (R.).
- Grundmann, über die Verwitterung der Steinkohlen 944.
- Gruner (H.), über Dinitrophenol und seine Salze 620.
- Gümbel (C. W.), thoniger Phosphorit von Auerbach 1002.
- Le Guen (P.), Gewinnung von Wolframstahl 895.
- Guerard-Deslauriers, Apparat (Lucimeter) zur Bestimmung des Leuchtwertes der Brennöle 946.
- Guillermont (A.), Bestimmung des Morphins im Opium 869.
- Gunning (J. W.), Bedeutung der Molecularformeln 29.
- Gustavson (G.), Einwirkung von Brom und Jod auf phosphorige Säure 189.
- Guy (W. A.), über Sublimation organischer Basen 868.
- Haagen (A.), Refraktionsäquivalente und spezifisches Brechungsvermögen verschiedener Elemente und Verbindungen 100.
- Haberlandt (F.), über die wasserhaltende Kraft der Ackererde 927.
- Habich, Haltbarmachung des Biers durch Erhitzen 942.
- Hager (H.), Bestimmung von in Weingeist gelösten ätherischen Ölen 877; Schwefelkohlenstoffgehalt des Petroleumäthers und käuflichen Benzols 947.
- v. Haidinger (W.), Tageszeiten von Meteoritenfällen und über den Meteorit von Simonod 1047.
- Hallier (E.), Einfluß der Schwerkraft, des Lichts und der Feuchtigkeit auf den Keimproceß 759.
- Handl (A.), Beiträge zur Moleculartheorie 11.
- Harcourt (A. V.), Betrag chemischer Umsetzungen durch Einwirkung von Uebermangansäure auf Oxalsäure und von Wasserstoffhyperoxyd auf Jodwasserstoff 23; über chemische Nomenclatur 124.
- Hargreaves (J.), über Verluste bei der Sodafabrikation 906; Verwendungen des Chlorcalciums 909.
- Hartley (W. N.), Chlorsulfoform 559.
- Hassal (A. Hill), Conservirung von Fleisch 980.
- Hausan, Analyse des Olivinfelses von Kalohelmen 1025.
- v. Hauer (K.), Analyse der Feldspathe der ungarisch-siebenbürgischen Eruptivgesteine 1018.
- Haushofer (K.), Analyse des Malakoliths von Gefrees 983; Glaukonitmergel von le Hâvre 995.
- Hautefeuille (P.), Verhalten des Jodwasserstoffs in hoher Temperatur und gegen verschiedene Körper 171; Darstellung von Bromwasserstoff 175; über Titanjodid 207.
- Heaton (C. W.), zum Ursprung der Muskelkraft 785.
- Heddle, Vorkommen des Wulfenits 998.
- Heiden (E.), Analyse der Asche von Lupinen 762; Bestandtheile der Schafwolle 818.
- Heidepriem, Entziehung des Gypses aus Knochenkohle 937.
- Heintz (W.), phosphor. Salze des Zinkoxyds 258; Darstellung von diglycols. Kalk 425; von diglycols. Aethyl 426; Verhalten von monochloressig. Aethyl gegen trockenes kohlens. Natron 427; gegen kohlens. Ammoniak 428.
- Heintzel (C.), Bildung von Triamidophenol durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pikrinsäure 623.
- Helmhacker (R.), Analyse von Schwefelantimonblei 973; Walaft 1009.
- Henning, über Entschwefelung des Leuchtgases durch Eisenoxyd 949.
- Henry (L.), Verbindung von Aceton und Benzonnitril und Wasserstoffäuren 861; Verbindung von Schwefelcyanäthyl und -allyl mit Bromwasserstoff 879.
- Herapath (W.), angebliche Bildung von Phosphorwasserstoff aus Phosphorsäure durch Zink und verdünnte Säure 885.
- Hermann (R.), Zusammensetzung des Tantalchlorids 208; über die Constitution der Tantal- und Niobverbindungen 209; Granadin und Achtaragdit 996; Rewdanskite 997; Ilmenorath 997.
- Hesse (O.), Darstellung und Zusammensetzung des Pseudomorphins 521; Darstellung des Physostigmins 528.

- Heurtebise, Darstellung von unreinem Wasserstoff (Wassergas) 900.
- Higgin, Färben mit Anilinschwarz 965.
- Hilger, Zusammensetzung der Schalen von Brachiopoden 822.
- Hinrichs (G.), Atommechanik 20; Bestimmung des Werths von Steinkohlen 944.
- Hiortdahl (Th.), Schwefelkobalt Co_2S_3 290.
- Hirn (G. A.), über Aenderung des Vol. und der spec. Wärme von Flüssigkeiten bei Aenderung der Temperatur 51; Bestimmung der spec. Wärme von Flüssigkeiten 55.
- Hirzel (H.), Gewinnung von Leuchtgas aus Petroleumrückständen 947, 948.
- Hlasiwetz (H.), Verhalten des Jods gegen Orcin, Resorcin und Phloroglucin 161; Gallussäure ist vierbasisch 448; Bromgallussäure, Brompyrogallussäure und Bromoxyphenensäure 449; Untersuchung über Kaffeegerbsäure 478; Darstellung von Kaffeesäure 480; Umwandlung der Kaffeesäure in Hydrokaffeesäure 481; der Paracumar-säure in Hydroparacumarsäure 482; Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze 754.
- Hlasiwetz (H.) und Grabowski (A.), Zersetzung der Camphersäure durch schmelzendes Kalihydrat 476.
- Hlasiwetz (H.) und Malin (G.), Bestandtheile der Theeblätter 782.
- Hodgkinson (G. C.), actinometrische Untersuchungen 108.
- Hoffmann (C.), Bildung von Ozon und Antozon bei der Electrolyse des Wassers 180.
- Hoffmann (Rob.), Analyse der Knochen knochenbrüchiger Rinder 818; Aufschliessung von Silicaten 882; Bestimmung fetter Oele 877.
- Hofmann (A. W.), neue Isomere der Nitrile 861; Darstellung des Methylaldehyds 888.
- Hofmeister (V.), Fütterungsversuche mit Wiesenheu beim Pferde 929.
- Hoh (Th.), zur Geschichte der Fluorescenzerscheinungen 105.
- Holm (F.), Untersuchung des Hämatoidins 779; Bestandtheile der Nebennieren 812.
- Holtmeyer (A.), schwefelhaltige Derivate des Mesitylens 706; Einwirkung von Schwefelsäure auf Mesitylenoxyd 708.
- Hoppe-Seyler (F.), über Vitellin und Ichthin 774; Untersuchung über die Bestandtheile des Bluts 798; Einwirkung von Schwefelkalium auf Oxyhämoglobin 804; Darstellung der Häminkrystalle 805; Einfluss der Blausäure auf die Körpertemperatur 806; Zusammensetzung von Ziegen- und Kuhmilch 811.
- Hornstein (F.), Analyse des Nigrosits von Steinheim 994; Sphärosiderit von Steinheim 1006; Analyse der Anamesite des unteren Mainthals 1024.
- How (H.), Analyse eines dem Wichtyn verwandten Minerals von Neu-Schottland 988.
- Huber (C.), Oxydationsproducte des Nicotins 516.
- Hübner (H.), über zweifach-saiga. Benzol 415.
- Hübner (H.) und Biedermann (R.), über Amidobenzoësäuren 410.
- Hübner (H.) und Mecker (F.), über Bromamidobenzoësäuren 409.
- Huggins (W.), Spectrum des Mars 107.
- Huizinga (D.), über die Nachweisung des Ozons 179.
- Hulot, Anwendungen der Aluminium-bronze 896.
- Hunt (T. Sterry), Krystallisation des schwefels. Kalks aus einer Lösung von kohlens. Magnesia 192; Verfahren zum Rösten schwefelhaltiger Erze 886.
- Hunter (J.), Absorption von Dämpfen durch Kohle 87.
- Huppert (H.), Verhalten des Harns gegen unterschwefligs. Natron 815; über das Vorkommen von Zucker im Harn bei Cholera 816; Analyse eines osteomalacischen Knochens 819; über Nachweisung von Gallensäuren 880; Erkennung des Gallenfarbstoffs im Harn 884.
- Huppert (H.) und Dogiel (J.), Darstellung und Constitution des Biurets 497.
- Husson (E.), über Assimilation kiesels. Alkalien 794.
- Igelström (L. J.), Analyse des Pyraurits 981; Analyse des Hyalophans von Wernland 982; Analyse des Manganepeidots (Piemontitis) von Jakobsberg 988; des Cataspilits 988; Rich-

- terit (Manganhornblende) 987; Analyse des Amphitalits 998; des Hydrotephroits von Pajsberg und des Ekmanits von Brunsjö 995; Analyse des Lamprophans von Langbanshytta 1004.
- Ilgen (F. H. W.), Gewinnung von Leuchtgas aus Weintrestern 949.
- Janasch (P.), Bildung von Trichlordracrylsäure aus Trichlortoluol 412; über Trixylylamin 516.
- Janssen (J.), Wasserdampf in der Photosphäre von Fixsternen 107; Bestandtheile der Flammen des Vulkans von Santorin 1082.
- Javal, vgl. bei Paraf.
- Jazukowitsch (N.), Synthese der Hippursäure 430.
- Jellet, optische Eigenschaften des Terpentins 101.
- Jenzsch (G.), zur Krystallform des Quarzes 978.
- Jevons (W. St.), über Brodie's chemische Theorie 30.
- Jilke (T.), vgl. bei Fittig (R.).
- Jørgensen (S. M.), Superjodide des Strychnins und Brucins 525.
- Johnson (S. W.), natürliches Vorkommen von Terpin 724.
- Johnson (S. W.) und Blake (J. M.), Kaolinit von Summit Hill, Pennsylvania 991.
- Joulié, vgl. bei Ville (G.).
- Juette und de Pontèves, Gewinnung der Weinsäure aus Traubenmark 462.
- Junemann, du Rieux und Rottger, Anwendung von Strontianhydrat bei der Behandlung des Runkelrübensaftes 985.
- Jungfleisch (E.), über die physikalischen Eigenschaften der Chlorsubstitutionsproducte des Benzols 86.
- Kämmerer (H.), Bestimmung der Alkalien in den Salzen organischer Säuren 842.
- Kawalier (A.), Analyse des Quercitrins 731.
- Keesé (C.), vgl. bei Claus (A.).
- Kekulé (A.), über Brodie's chemische Theorie 30; Bildung von Thiocetsäure aus essigs. Phenol 392; über Phenolpara- und Phenolmetasulfosäure 637; über Brombenzyl und Bromtoluol 662; über Nitrotoluol 665; über die Constitution des Mesitylens 702.
- Kekulé (A.) und Sauch, über Phenylmercaptan und Schwefelphenyl 628.
- Kenngott (A.), alkalische Reaction von Silicaten 970; über die Zusammensetzung des Pyrophyllits, Pennins, Chlorits und Klinochlors 993; Constitution des Natroliths 995.
- van Kerkhoff (P. J.), über Atomicität und Affinität 27; über die Allotropie des Kohlenstoffs 28; Classification der organischen Radicale 333.
- Kessler (Ch.), Sodafabrikation aus Kochsalz mittelst Chromverbindungen 907; über Mattätsen des Glases 925.
- de Khanikoff (N.) und Louguinine (V.), Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten 90.
- Kjerulf (Th.), über den Olivinfels Norwegens 1025.
- Kindt, Spectren des Phosphoreszenzlichts von Flußespathen 104.
- Klein (E.) und Verson (H.), über die Bedeutung des Kochsalzes im Organismus 793.
- Knafl (L.), Verfahren zum Schwarzfärben von Zink 899.
- Knop (A.), über Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle 1.
- Knowlton (W. J.), Cyrtolit von Rockport 986.
- v. Kobell (Fr.), Analyse des Glaukods von Hakansbö 975; optisches Verhalten des Diethers 982.
- Koch (H.), Derivate des Chloranils und der Chloranilsäure 646.
- Köbrich (A.), vgl. bei Fittig (R.).
- Köchlin (C.), über Färben mit krystallisirtem und sublimirtem Alizarin 959.
- Köhler (H.), über die Bestandtheile des Gehirns 809.
- König (J.), vgl. bei Fittig (R.).
- Körner (W.), Synthese der Methyloxybenzoesäure 414; Synthese der Anissäure 444; über Jod-, Brom- und Nitroderivate des Phenols 615; über Monojodtoluol und Parajodbenzoesäure 665; Methylkresoläther 682.
- v. Kokscharow (N.), Krystallform des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{10}$ 601; Krystallform des Adulars vom Zillerthal und von Graubünden 987.
- Kolb (J.), Absorption von Kohlensäure durch Alkalien und alkalische Erden

- 185; Verhalten und Constitution des Chlorkalks 192; Analyse des Chlorkalks 887.
- Kolbe (H.), Constitution der Nitrile 869; Constitution der Glycolamidsäuren 428; Constitution des Harnstoffs 497; theoretische Betrachtungen über Aetherschwefelsäure und Ätherschweflige Säure 558; Acetylen im Leuchtgas aus Petroleumrückständen 948.
- van der Kolk (H. W. Schröder), Einfluß der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen 74; Dissociation 80.
- Koller (Th.), über Darstellung von Schlippeschem Salz 255.
- Konya (S.), Analyse eines Quarzporphyrits 1022; Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien 1087.
- Kopp (E.), Verfahren zur Extraction des Krapps 955.
- Kopp (H.), über Bestimmung der Ausdehnung von Kohlenwasserstoffen und über Beziehungen ihrer physikalischen Eigenschaften zur Zusammensetzung 49; über die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 65.
- Koschlakoff und Popoff (H.), Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Blut 806.
- Krasilnikow (W.), Darstellung von Pepsin 796.
- Kremer (P.), über die Temperaturgrenzen der Affinität der Verbindungen erster Ordnung 23; über die relativen Volumina der Verbindungen erster Ordnung 87; über relative Wärmecapacitäten von Verbindungen erster Ordnung 55.
- v. Kripp, Raffiniren des Seesalzes 907.
- Krocker (E. O.), Analyse von erdigem schwefels. Strontian 1003.
- Kubel (W.), Bestimmung organischer Substanzen im Wasser 830; volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure 841.
- Kubly (M.), über die Bestandtheile der Rhabarber 767.
- Kühne (W.), Einwirkung des Pankreassafts auf Eiweiß und Fibrin 794.
- Kuhlberg (A.), Untersuchung der Gesteine der finnischen Insel Pargas 1017; Analyse der Meteorite von Nerf (Kurland), Honolulu (Sandwichs-Inseln), von Bachmut (Südrussland) und von Lixna (bei Dtnaburg) 1047; vgl. bei Beilstein (F.).
- Kupelwieser, über die chemischen Vorgänge beim Raffiniren des Eisens nach Bessemer 891.
- Labarre, vgl. bei Bizarre.
- Ladenburg (A.), vgl. bei Friedel (C.).
- de Lafolaye, volumetrische Bestimmung des Kupfers 852.
- de Laire, vgl. bei Girard.
- de Laire (G.), Girard (Ch.) und Chapoteaut (P.), Mauvanilin und Triphenylmauvanilin 507.
- Lambert (E. G.), Analyse der Quellen von Monterey und der Marias-Inseln (Mexico) 1048.
- Lamy (A.), gelbe Färbung des Thalliumglases 921.
- Landauer (J.), Nachweis des Mangans und anderer Metalle mit chlors. Kali 824.
- Landolt (H.), zur Bestimmung des Kali's im Rohrzucker 848; Analyse von Rohrzuckern und Syrupen 872, 987.
- Lang (G.), über das Vorkommen von Alloxan im Harn 816.
- v. Lang (V.), krystallographisch-optische Bestimmungen bei isomorphen und homologen Verbindungen 8; Apparat zur Messung des Winkels der optischen Axen 102; Krystallform weins. Salze 468; Krystallform von Salzen organischer Basen 489; Krystallform der Methylnormeconsäure 519, der Dinitromethylhypogallussäure und Hemipinsäure 520.
- Laspeyres (H.), Analyse des Prehnits von Norheim an der Nahe 994.
- Lauth (Ch.), Dimethylanilin und Trimethylphenylammoniumoxyd 502; Darstellung von Methanilinviolet (Violet de Paris) 961.
- Lauth (Ch.) und Grimaux (E.), Chloride der Xylole 692.
- Lauth (Ch.) und Oppenheim (H.), Verhalten der Chlorwasserstoffverbindungen des Terpentins gegen Anilin und Rosanilin 505.
- Lautsch (C. G.), Untersuchung über jods. Salze 162.
- Lea (M. C.), über photochemische Action und Actinescenz 109; Einfluß verschiedener Substanzen auf den Keimungs- und Vegetationsproceß 759;

- Erkennung unterschwefliger Salze durch Ruthenesquichlorid 886.
- Lechartier (G.), künstliche Darstellung krystallisirter arsens. Salze 5; Einfluß des Lichts auf den Gasaustausch bei Wasserpflanzen 757.
- Lecoute, Analyse der Quellen von Luxeuil 1041 f.
- Lecoq de Boisbaudran, Verhalten übersättigter Lösungenschwefels. Salze 152; Bestimmung des Kupfers mittelst des electrischen Stroms 850.
- Lefort (J.), über Modificationen des Digitalins 580; über Xylinsäure 740.
- Lemaire (J.), über Infusorien als Agens der Miasmen 744.
- Lemberg (J.), Untersuchung der Gebirgsarten der Insel Hochland 1015.
- Lemoine (G.), über Bildung der verschiedenen Modificationen des Phosphors 188.
- Lenz (L.), Analyse gesunder und kranker Seidenraupen 797.
- Lepage (Ch.), Schwefelwasserstoffwasser mit Glycerin 154.
- Lerner (J. C.), flüchtige Base aus Bier 746.
- Leroux (F. P.), Verhalten geschmolzener borsa. Salze 188; über Farbenänderung des Glases 925.
- Letheby (H.), Untersuchung von Londoner Straßenkoth 928.
- Leuchs (J. C.), Verhalten des Hopfenaussugs gegen Reductionsmittel 942.
- Leydhecker (A.), physiologische Bedeutung des Chlors in der Buchweizenpflanze 760.
- Liebe (K. Th.), Jodblei aus der Wüste Atakama 1008.
- Lieben (A.), über den Dichloräther und dessen Derivate 544; Darstellung von Bromphosphor 546.
- v. Liebig (J.), Beziehung der Zusammensetzung der Maulbeerblätter zur Seidenraupenkrankheit 797; Vorschrift zur Darstellung von Silberspiegeln 926.
- Liebreich, vgl. bei Bae yer.
- Lielegg (A.), Spectrum der Bessemerflamme 105.
- Limpricht (H.), über Mono-, Di- und Tribenzylamin 508.
- Limpricht (H.) und Schwanert (H.), Derivate des Toluylens 672.
- Linnemann (E.), Darstellung von Fettalkoholen aus den niedrigeren Gliedern 582; Umwandlung der Aminen in Alkohole 534; Einwirkung von essig. Quecksilberoxyd auf Bromäthylen, -propylen und -amylen 562.
- Lionet (A.), vgl. bei de Luynes (V.).
- Lippmann (E.) und Louguinine (W.), über Diäthyltolcol 666; Bildung von Cymol aus Campher 700.
- Loew (O.), niedrigere Sulfide des Kohlenstoffs 157; über Phtalschwefelsäure 722; Verhalten von Stärkmehl, Gummi und Milchsucker gegen Wasser bei 160° 741.
- Löwe (J.), Verhalten der Gallussäure gegen salpeters. Silber 446.
- Löwenthal (J.), über die volumetrische Bestimmung des Harnstoffs 883.
- Lohmann (H.), Darstellung von Glycolchlorhydrin 563.
- Lossen (F.), Verhalten des Naphtalins gegen Oxydationsmittel 711; Eigenschaften der Phtalsäure 712.
- Lossen (H.), Oxalohydroxamsäure 450.
- Lossen (W.), Bildung von Nitrosodiäthylin 535.
- Loughlin (J. E.), Fluorescenz von Pflanzenstoffen 104.
- Louguinine (V.), über die Dichtigkeit von Benzol, Toluol, Xylol und Cymol bei verschiedenen Temperaturen 47; Bildung von Cymol aus Cuminal 699; vgl. bei de Khanikoff (N.).
- Louguinine (W.), vgl. bei Lippmann (E.).
- Loversidge (G. L.), neues Gerbverfahren 954.
- de Luca (D.), Verhalten der Hornhaut des Auges gegen Glaubersalz 818.
- de Luca (S.) und Panceri (P.), Bestandtheile der Speichelflüssigkeit von *Dolium galea* 820.
- de Luca (S.) und Ubaldini (J.), über den Schwefel aus Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure 150.
- Lucanus, vgl. bei Birner.
- Ludwig (E.), Trimethylamin im Wein 491; Analyse des Glaukodots von Hakansbø 974.
- Lugo, Apparat zur Destillation von Petroleum 946.
- Luhmann (E.), Nitroderivate des Xylols 693.
- Lunge (G.), Verhalten von gelöstem arsens. Eisenoxyd 288; über Destillation der Knochen, Darstellung von schwefels. Ammoniak und Superphos-

- Ephat** 908; analytische Arbeiten bei der Soda-, Schwefelsäure- und Chlorkalkfabrikation 909; erdiger schwefels. Strontian aus Oberschlesien 1008.
- de Luynes (V.) und Lionet (A.)**, substituirte Formen des Orcins 787.
- Mac-Donald (M.)**, Vorrichtung zum Auswaschen von Niederschlägen 884.
- Mac-Leod (H.)**, neue Form des Aspirators 885.
- Magnus (G.)**, über Diathermanie des Wasserdampfs 69.
- Malin (G.)**, Isodulcitsäure 475; Umwandlung der Paracumarsäure in Hydroparacumarsäure 482; über Filixgerbsäure 484; Einwirkung von Kalium auf Campher 724; vgl. bei Hlasiwetz (H.).
- Mallet (A.)**, Darstellung von Sauerstoff und Chlor mittelst Kupferchlorür 125.
- Manassewitsch (T.)**, Analyse des Ergotins 766.
- Marignac (C.)**, über Trennung von Titansäure und Niobsäure und Zusammensetzung des Aeschynits 210; braunes Nioboxyd 214; Verbindungen des Fünffach-Fluorarsens 258 f.; Verbindungen des Fünffach-Fluorantimons 255; Methode der Analyse von Mineralien, welche Tantal-, Niob- und Titansäure enthalten 883; Analyse des Aeschynits 998.
- Marmé (W.)**, Wirkung der Cadmiumverbindungen auf den Organismus 259; Nachweis des Thalliums in gerichtlichen Fällen 848; Verhalten organischer Basen gegen Jodcadmiumkalium 866.
- Marsh (O. C.)**, Gmelinit (Ledererit) von Neu-Schottland 991.
- Martin**, zur Gewinnung der Krappfarbstoffe 959.
- Martius (C. A.)**, Darstellung und Eigenschaften des Dinitronaphthols 720.
- Masing (E.)**, vgl. bei Dragendorff (G.).
- Mäskelyne (N. St.)**, Krystallform des Melaconits und Tenorits 979.
- de Massy (R.)**, Behandlung des Rübenmarks bei der Zuckergewinnung 935; vgl. bei Pierre (L.).
- Mattheides (L.)**, vgl. bei Fittig (R.).
- Matthiessen (A.) und Foster (G. C.)**, Constitution und Zersetzungsproducte des Narcotins 519.
- Maumené (E. J.)**, Einwirkung von Silber- und Kupferoxyd auf Naphtalin und Nomenclatur von Kohlenwasserstoffen 715.
- Maury**, Tafeln zur Erkennung organischer Basen 866.
- Mecker (F.)**, vgl. bei Hübner (H.).
- Mellor (S.)**, über Legirungen des Thalliums und Magnesiums 896.
- Mendelejeff (D.)**, Nichtexistenz des normalen Propylalkohols 566.
- Mène (Ch.)**, Bestimmung des Stickstoffs in Dungstoffen u. s. w. 861; französische Eisenerze 888; Analyse englischer Graphittiegel 900; Steinkohlen aus Preussen 944; Analyse von anthracitischer Kohle und verschiedener Graphite 970 f.; Analyse französischer Pyrite 976.
- Menzner (E.)**, Salze der Phenolschwefelsäure 641.
- Merz (G.)**, Vorlesungsversuche 124; Darstellung von eisens. Kali 288; zur volumetrischen Bestimmung der Essigsäure 862.
- Merz (V.)**, Verhalten sulfobenzols. Salze beim Erhitzen mit kohlens. Alkalien 612; vgl. bei Nadler (G.).
- Meusel (E.)**, Einwirkung von Brom auf Cumol 698.
- Meves (Th.)**, Untersuchung cyanessigs. Salze 391; Bildung von Isäthionsäure und Oxyäthylendisulfonsäure 558.
- Meyer (L.)**, relatives Volum der Gasmoleküle 37.
- Michaelis (W.)**, Darstellung von Portlandcement 916.
- Micheli (M.)**, Verhalten des Chlorophylls 738.
- Miller (W. H.)**, Krystallform des Bors und Boraluminiums 187.
- Mills (E. J.)**, über Isomerie 121.
- de Milly**, über Gewinnung fetter Säuren bei der Verseifung mit Schwefelsäure 944.
- Mirus**, Darstellung von schwefels. Magnesia 910.
- Mitscherlich (A.)**, Methoden der Elementaranalyse 855.
- Möries (G.)**, vgl. bei Otto (R.).
- Mohs (R.)**, Hydroterephtalsäure 477.
- Moigno (F.)**, Conservirung von Nahrungsmitteln 930.
- Moldenhauer (W.)**, vgl. bei Wislicenus (J.).

- Mond (L.), Gewinnung von Schwefel aus Sodarückständen 901.
- Monier (E.), Untersuchung von Rüben- und Colonialsucker 937.
- Moore (S. W.), über eine krystallinische Substanz des Gehirns 810.
- Morgunoff (M.), über Stanndimethyldiäthyl 542.
- Morkownikoff (W.), Identität von Acetonsäure, Dimethoxalsäure und Isooxybuttersäure 459.
- Morkownikoff (W.) und v. Purgold (Th.), Zersetzung von Citronensäure und Weinsäure durch Wasser bei 160° 468.
- Morren, Verhalten des Chlorsilbers im Licht bei Gegenwart von Chlor 110.
- Moser (J.), Fütterungsversuche mit Sorghum saccharatum und Mais 929.
- du Mothay (Tessié), Darstellung von Sauerstoff aus mangans. Alkali 125; Fabrikation von Aetzbaryt 908; Fabrikation von übermangans. Natron 911.
- Mouline, Einfluß des Kalks auf Hohenfenschlacken 889.
- Mrázek (W.), Analyse des Leukopyrits von Příbram 973.
- Muck (F.), über die Hydrate des Eisenoxyds 287.
- Mühlhäuser (H.), Bildung von Bernsteinsäure aus Äthylidenchlorür 462.
- Müller (Albr.), über die Gesteine des Maderaner-, Etsch- und Fellsithals 1024.
- Müller (Alex.), Untersuchungen über Milchwirtschaft 932.
- Müller (Joh.), Spectralapparat für fluorescirende Substanzen 105.
- Mulder (E.), über den Zusammenhang zwischen dem specifischen Drehungsvermögen und der Zusammensetzung kohlenstoffhaltiger Körper 101; Bildung des Methylaldehyds 390; über die Producte der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton 396.
- Musculus (T.), intermediäre Hydrate der Zinnsäure 270.
- Muspratt (S.), Analyse der Montpellier saline chalybeate spring von Harrogate 1041.
- Nadler (G.) und Merz (V.), Untersuchung des Chinolins (Cyanins) 512.
- Naquet (A.), Kritik von Deville's Vorlesungen über Affinität 23.
- Naschold (H.), Steinmark vom Rochlitzer Berg 991.
- Nast, Analyse von Ziegen- und Kuhmilch 811.
- Naumann (A.), relative GröÙe der Gasmolecüle 37; über Vorrichtungen der specifischen Wärme der Gase 61; über GröÙe der Dissociation und Zersetzungstemperatur dissociationsfähiger Körper 85; Geschwindigkeit der Atombewegung 86.
- Naumann (C. F.), Krystallform des Cholinplatinchlorids 494.
- Naunyn (B.), vgl. bei Schultzen (O.).
- Nawrocki (F.), Einwirkung von Schwefelammonium auf Hämoglobin 802; Absorptionsspectrum des Hämatis 804; Nachweisung von Blut 881.
- Neubauer (C.), über das Myelin 781; Bestimmung von Sarkin und Xanthin 879.
- Neuhof (E.), Parachlorbensenylverbindungen 669.
- Nicklès (J.), Fluorverbindungen des Mangans 251; Verwendungen des Chlorcalciums 909.
- Nièpce de St. Victor, Activität des blauvioletten Endes des Spectrums 110.
- Nitschmann, Analyse einer vivianithaltigen Erde 1001.
- Nobbe (Fr.), Einfluß der Chlorverbindungen auf Pflanzen 760; über die Vegetation des Buchwizens in Nährstofflösungen 761.
- Nobel (A.), über Bereitung und Anwendung des Nitroglycerins 912.
- Nöllner (C.), Verhalten von Zinnchlorür gegen chlornatriumhaltige Salzsäure 272; Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter und in Salpeterlaugen 840; über Bildung des Natronsalpeters 1003.
- Nordenskjöld (A. E.), Thalliumgehalt des Crookesits 274; Analyse des Eukairits, Berzelianits und Crookesits von Skrikerum 977; vgl. bei Cleve (P. T.).
- Normann, Pastreit von Paillières 1005.
- Norrington, zur Gewinnung von phosphors. Kalk aus Gemengen mit kohlen. Kalk u. s. w. 910.
- Northcote (A. B.), Analysen des Wassers des Flusses Severn 1033.
- Odling (W.), über Brodie's chemische Theorie 30; Absorption von

- Gasen durch Metalle 89; Classification der natürlichen Silicate 969.
- Olshausen (O.), flüchtige Base aus Chlorcyan und Natriumalkoholat 500.
- Olsewsky, Anwitterung von kohlens. Natron aus Cement 917.
- Oppenheim (A.), Verhalten des Chlorallyls und Chlorpropylens 569; vgl. bei Lauth (Ch.).
- Ordinaire (O.), Einwirkung von Brom auf phosphorige Säure 141.
- Oser (J.), organische Base aus Hefe 748.
- Ossokin (M.), vgl. bei Butlerow (A.).
- Ott (A.), Apparat zur Destillation von Petroleum 946; über Vulkanöl 947.
- Otto (J.), über die Stellung des Thalliums in der Reihe der Metalle 275.
- Otto (R.), Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoglycolsäure 428; über Darstellung des Chlorbenzols 608; Metamorphosen der benzolschwefigen Säure 629; versuchte Darstellung von Sulfobenzoleyanilin 634; über Dichlor-sulfobenzid 634; über Sulfophenyläthylen und Sulfotoluylenäthylen 680; Bestandtheile der Galle des Hornfisches 812.
- Otto (R.) und Brummer (L.), über Sulfochlorbenzolsäure und deren Derivate 631.
- Otto (R.) und v. Gruber (O.), Metamorphosen der toluolschwefigen Säure 678; Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 858.
- Otto (R.) und Möries (G.), Quecksilbernaphtyl und Derivate 715; naphthalinschwefige Säure und Sulfobromnaphthalinsäure 718.
- Oudemans (A. C.), volumetrische Bestimmung des Eisens 848.
- Palmieri (A.), Bestandtheile der Schlacken einer Fumarole des Vesuvkraters 1032.
- Panceri (P.), vgl. bei de Luca (S.).
- Pape (C.), Verwitterungserscheinungen bei triklinometrisch-krystallisierten Körpern (schwefels. Kupferoxyd) 2.
- Paraf (A.), Gewinnung von Farbstoffen aus Fuchsinrückständen 966.
- Paraf (A.) und Javal, Gewinnung fester Fettsäuren aus Fetten 945.
- Paraf (A.) und Wanklyn (J. A.), Gewinnung von Brom und Jod 900; Darstellung von Aniligrün 963.
- Parke (J. L.), Zusammensetzung des Eidotters 776.
- Parkes (E. A.), Untersuchung über den Zusammenhang der Stickstoffausscheidung und der Muskelarbeit 786.
- Parkinson (J.), Untersuchung verschiedener Magnesium-Verbindungen 194; Legirungen des Magnesiums 196.
- Partz (A. F. W.), neues Silbererz (Partait) aus Californien 982.
- Patera (A.), Gewinnung des Kupfers aus Cementwässern 888.
- Pattison (M.) und Clark (J.), Trennung des Cers von Lanthan und Didym 844.
- Paulinyi (A.), Voltait von Kremnitz 1004.
- Payen (A.), Ursache des Nichtkrystallisirens von Rohrzucker 934; über die Gewinnung von Cellulose (Papierstoff) aus Holz 952.
- Paykull (C. W.), Analyse von Fahlertz aus Wermland 975; Staurolith von Wermland 984; talkähnliches Mineral von Langbans Eisengrube 990; Analyse des Prehnits von Bergbrunna 994.
- Pekham (S. F.), Apparat zur technischen Prüfung von Petroleum, Steinkohlen, Schiefeln u. s. w. 946.
- Peligot (E.), über den Natrongehalt von Pflanzenaschen 768; Nachweisung des Natrons in Pflanzenaschen 832.
- Pellet (H.), über Entfärbung der blauen Jodstärke 838.
- Pellogio (P.), Vermeiden des Stofens siedender Flüssigkeiten 63.
- Pelouze (J.), Einfluß von Thonerde, Magnesia u. s. w. auf die Eigenschaften des Glases 921; über die Aenderung der Farbe des Glases im Licht 924.
- Peltz (A.), Blausäuregehalt von Prunus Padus 852.
- Périer, Possoz und Cail, Behandlung von Runkelrübensaft 935.
- Perkin (W. H.), über zweifach-essigs. Benzol 415; Verbindungen von Essigsäureanhydrid mit Salicylwasserstoff, Aethyl- und Methylsalicylwasserstoff 431; Benzosalicylwasserstoff 432; Methyl- und Aethylsalicylwasserstoff 434; Synthese des Cumarins 436; Acetosalicylwasserstoff 438; Einwirkung der Chlorverbindungen von Säure-

- radicalen auf Weinsäure, Traubensäure und deren Aether 463 f.
- Pernod (J.), Darstellung von Krapp-extract 958.
- Perret, Raffinieren des Camphers 724.
- Perrot (A.), Gasofen zur Erzeugung hoher Temperaturen 885.
- Persoz (J.), Färben mit Anilinschwarz 965.
- Petersen (Th.), Verbindungen der Pikraminsäure mit Säuren 626; Analyse des Magneteisens von Pregratten 979; Analyse des Staffelits von Staffel und von Amberg 1002.
- v. Pettenkofer (M.) und Voit (C.), Untersuchungen über den Stoffwechsel 781; Ursprung der Muskelkraft 790.
- v. Pettko (J.), Enargit von Parad 976.
- Pfaundler (L.), Theorie der Gleichgewichtszustände zwischen reciproken Reactionen u. s. w. 26; spezifische Wärme der Schwefelsäurehydrate 58; Theorie der Dissociationserscheinungen 81.
- Philipp (J.), Schwefelcyanverbindungen des Quecksilbers 376.
- Philipp (O.), Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärkemehl 740.
- Phipson (T. L.), über den Magnetismus von Eisenglanz und Ilmenit 119 f.; Analyse der Gallenconcretion eines Schweins 820; Erkennung von Jod und Brom 838; Vorkommen des Diamants in Australien 970; Vorkommen von Columbit im Wolfram 998.
- Piccard, über Zersetzung von dreibasisch-phosphors. Kalk durch Schwefelsäure 909.
- Pieper (O.), Product der Einwirkung von Chlor auf Toluol 662.
- Pierre (L.) und de Massy (R.), Anwendung von Aetzbaryt bei der Zuckerfabrikation 935.
- Pisani (F.), über den sogenannten Taltalit 989; Analyse des Woodwardits und eines verwandten Minerals aus Cornwall 1004.
- v. Pochwisseff (J.), Asche der *Syringa vulgaris* 769.
- Poey (A.), zur Nachweisung des Ozons 182.
- Pohl (J. J.), Bestimmung von Zucker und Alkohol in Liqueuren 874.
- Poitevin, Chlorsilberpapier für farbige Photographieen 966.
- de Pontèves, vgl. bei Juette.
- Pool, Bereitung explosiver Gemenge 912.
- Popoff (A.), über Methylamyl- und Methyläthylacetone 899; Bildung von Äthylidimethylcarbinol aus Chlorpropionyl und Zinkmethyl 580.
- Popoff (H.), vgl. bei Koschlakoff.
- Possoz, vgl. bei Périer.
- Prat, Untersuchung über Fluor 175.
- Preyer (W.), Einwirkung von Schwefelkalium, Schwefelammonium und Cyankalium auf Hämoglobin 802.
- Pribram (R.), Darstellung von Nicotin 516; über Gummi Chagual 748; Analyse der Milch 882.
- Probst (E.), Pyrocatechin aus Buchenholztheerkreosot 688.
- v. Purgold (Th.), vgl. Morkownikoff (W.).
- Puscher (C.), plastische Masse aus Kartoffeln und Rübenmark 953.
- Ramdohr (L.), Verwendung von unreiner Carbonsäure (Kreosotnatron) zu Leuchtgas 948.
- Rammelsberg (C.), Untersuchung der phosphorigs. Salze 141; Zusammensetzung der Ueberjodsäure und der überjoda. Salze 166; Analyse des Franklinit 979; Analyse der Feldspath-Zwillinge von Karlsbad 988; des Glimmers von Easton und Utö 989; Analyse des Olivins aus dem Gabbro von Neurode 1026.
- Ransome (A.), über Wirkung der Molecularkraft 11.
- v. Rath (G.), Krystallform und Zusammensetzung des Meneghinits 974; Krystallform des Kalkspaths von verschiedenen Fundorten 1005; Analyse von Diallagit aus dem Gabbro von Neurode 1026.
- Reboul (E.), Verhalten von Monobromäthylen gegen Bromwasserstoff 570; Derivate des Valerylens 583; Polymere des Valerylens 585.
- Reboul (E.) und Truchot (P.), über Bildung gemischter Aether und über Amylenäthylat 581 f.; über Hexoylen und Decenylen 586.
- Recknagel, spec. Gewicht des Wein-geists zwischen -39 und $+47^{\circ}$ 873.
- Regnaud (J.), über Thalliumamalgam 275.

- Reibenschuh, Analyse den Ankerits von Vordernberg 1007.
- Reichardt (E.), krystallisirter kohlen. Kalk aus einem Dampfkessel 191; Methode der Aschenanalyse 881.
- Reichenbach (E.), Zusammensetzung der Maulbeerblätter und ihre Beziehung zur Seidenraupenkrankheit 797.
- Reim (F.), Zusammensetzung des Leuchtgases aus Petroleumrückständen 948.
- Reimann (M.), Prüfung von käuflichem Anilin 960.
- Reindel (F.), basisch-schwefels. Kupferoxyd 803; Blausäurebildung 853; Bildung und Darstellung von Ferro- und Ferridcyanverbindungen 570; Berlinerblau 871.
- Reinecke (A.), vgl. bei Schulze (E.).
- Reiner (M.), Analyse des Mineralwassers zu Sauerbrunn bei Wiener-Neustadt 1038.
- Reinsch (H.), zur Darstellung des Cumarins 489; Darstellung und Zusammensetzung des Chenopodins 582; Vorkommen des Carviolins 767; Vorkommen von oxals. Natron in der Gartenmelde 770.
- Reinsch (O.), Anfertigung von farbigen Metallblättchen und irisirenden Membranen 967.
- Reimbold (O.), Spaltung der Chinagerbsäure in Zucker und Chinarothe 482; der Chinovagerbsäure in Zucker und Chinovarothe 488; Tormentillroth und Tormentillgerbstoff 486.
- Renault (B.), Untersuchung über das electrolytische Gesetz 115.
- Rennard (E.), Darstellung des Hyocyamins 529.
- Reusch (E.), Lamellarpolarisation des Alauns und Vorgang bei der Krystallbildung 102.
- Reuss (A.), Pseudomorphose von Markasit 1010.
- Reynolds (E.), über Schwefelcyan 378.
- Reynolds (R.), neues Alkoholometer (Liquometer) 14.
- Riche (A.), Verhalten der Bleichsalze im Sonnenlicht 158.
- Richter (A.), Verfahren zur technischen Analyse des Leuchtgases 949.
- Richter (C. A.), über Sprengversuche mit Nitroglycerin 912.
- Richter (C. F.), zur Darstellung der Essigsäure 890.
- Richter (Th.), über Indium 267.
- Riddel, Steinsalz von Petit Anse Island 1007.
- Rieckher (Th.), Verhalten von Antimonoxydlösung gegen Zink 255; Darstellung von Quecksilberjodür 805; Dampferzeuger für pharmaceutische Laboratorien 885.
- Rieth (R.), Bildung von Acetylen beim Verbrennen von Leuchtgas 665.
- du Rieux, vgl. bei Junemann.
- du Rieux und Rottger, Behandlung des Rübenmarks bei der Zuckergewinnung 935.
- Rinmann (L.), Kohlenstoffgehalt verschiedener Stahl- und Eisensorten 893.
- Riotte (E.), Stetefeldit von Nevada 1003.
- Ritthausen (H.), Gummi des Roggensamens 747; Analyse eines Blasensteins 820; Reaction auf Proteinstoffe 878; vivianithaltige Erde 1001; Analyse des Mergels von Waldau und Weitzdorf 1030.
- Rivière, Verfahren zur Fabrikation von Aetzhydrat 908.
- Rochleder (Fr.), über Quercitrin und Quercetin 731; Vorkommen der Citronensäure 732; über das Saponin und seine Spaltungsproducte 748; über Aescigenin, Catechin und Chinovin 749; Reihe des Aesciglycols 750.
- Rodmann (Ch. S.), Analyse des Turgits 981.
- Rodwell (G. F.), Zersetzung von schwefels. Bleioxyd durch Ammoniak in der Glühhitze 273.
- Röhrig (E.), zur Geschichte des Ultramarins 966.
- Rössler (M.), technische Darstellung von Zinnpräparaten 911; Darstellung von Eisenbeize 955; Darstellung von Indigcarmin 959.
- Röttger, Analyse des Phosphorits von Auerbach 1002.
- Romei (G.) und Sestini (F.), über Erkennung von Alaun und Farbstoffen im Wein 876.
- de Romilly, Cyanbildung beim Verbrennen von Leuchtgas 352.
- Roscoe (H. E.), chemische Intensität des Tageslichts 108; Untersuchung über Vanadinverbindungen 237.

- Rose (G.), über Bildung krystallisirter Substanzen in Phosphorsalz- und Boraxperlen 7; Untersuchung über die Gabbroformation von Neurode in Schlesien 1026; über die Meteorsteine von Knyahinya (Ungarn) 1047.
- v. Rosen, Krystallform des Hexamethylenamins 500.
- Rosenstiehl (A.), Erkennung des Anilins neben Toluidin 871.
- de Rosnay (Taupin), vgl. bei Costa.
- Ross (W. A.), Verhalten der Boraxperlen bei Löthrohrversuchen 824.
- Rossetti (F.), Versuche über Dichtigkeitsmaximum und Ausdehnung des destillirten Wassers 45.
- Rother, phosphor. Zinkoxyd-Ammoniak 258.
- Rottger, vgl. bei Junemann und du Rieux.
- Rousseau (E.), Scheidung von Runkelrübensaft 935.
- Rumpf (G.), Apparat zur gasvolumetrischen Analyse 884.
- Runge, Gewinnung des Bernsteins im Samland 728.
- Sänger (H.), Apparat zur Entwicklung von Chlor 884.
- Salet (G.), über den Ausdehnungscoefficienten der Gase 54; über Zersetzung durch den electrischen Strom 117.
- Salkowski (E.), über hippur. Eisenoxyd und Bestimmung der Hippursäure 429.
- Salleron, vgl. bei Bérigny.
- Sandberger (F.), Pseudomorphosen von Naktit, Talk und Kascholong 1010.
- Sarg, Krystallisation des Glycerins 574.
- Saytzeff (A.), Dimethyl- und Diäthylschwefeloxyd 540; Bildung von Trimethylsulfonjodid 541.
- Saytzeff (C.), Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf Anisaldehyd 445.
- Saytzeff (C.) und Glinsky, Einwirkung von essigs. Quecksilberoxyd auf Bromvinyl 563.
- Schacht (C.), Verhalten des Chloroforms im Licht 539.
- Schachtrupp (L.), über Nachweisung giftiger organischer Basen 868; Bestimmung und Darstellung des Morphins 870.
- Schaper (L.), über Nitrocamol, Cumidin und Paranitroxylylsäure 699.
- Scheffer (L.), phosphor. Zinkoxyd-Natron 259.
- Scheibler (C.), Löslichkeit des oxala. Bleis im Zuckersaft 450; volumetrische Bestimmung der Kohlensäure 884; über die Fehlerquellen bei der optischen Bestimmung des Zuckers 872; electricischer Wärmeregulator 885.
- Scheller (L.), schwefl. Uranoxyd-Alkalidoppelsalze 247.
- Schenk (R.) und Chapman (E. T.), über Pugh's Bestimmungsmethode der Salpetersäure 840.
- Scheurer, vgl. bei Bernard.
- Scheurer-Kestner (A.), krystallisirtes sinna. Natron 271; Untersuchung über den Sodabildungsprocess 904; zur Fabrikation des Aetzbaryts 908; über die Bildung des Chlorkalks 909.
- Schiff (H.), condensirte Harnstoffe 498; Aldehydbasen 499; Benzyliden-, Oemantyliden- und Valeryl-Rosanilin 505; über die Aether der Borsäure 552; Verhalten von borsa. Aethyl oder Alkohol gegen Chlorbor, Chlorantimon und Chlorphosphor 553; arsenig. Glycerin 574.
- Schilling (N. H.), Apparat zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgas 884; über die Gewinnung von Leuchtgas aus Petroleumrückständen 947.
- Schins (C.), pyrotechnische Mittheilungen 886.
- Schlebusch (W.), über Monochlorvaleriansäure und Valerolactinsäure 404; Dichlorpalmitinsäure 406.
- Schlösing, Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen 859.
- Schmid (Werner), Analyse der menschlichen Haut 818.
- Schmidt (C.), Analyse des Eisenwassers von Stolypin 1042; Analyse der Gase der Schwefelquelle von Michailow im Kaukasus 1045.
- v. Schneider (W.), Darstellung von reinem Platin und Iridium 814; Trennung des Platins von anderen Platinmetallen 854.
- Schnitzer (G.), zur Darstellung der Citronsäure 467; Analyse von österreichischem Bauxit 981.
- Schönbein (C. F.), über Oxonide 132; Bildung von Wasserstoffhyperoxyd in alkoholischen Harzlösungen 133; Ver-

- halten der Gaaftinctur im Licht 188; über Nachweisung des Ozons in der Luft 180; Fluorescenz des Brasilins 730; Einfluss der Blausäure auf katalytische Erscheinungen 807.
- Schöne (E.), Krystallform und Zusammensetzung des Kalihydrats 186; Untersuchung über die Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums 187.
- Schorlemmer (C.), über Diisopropyl und Amylisopropyl 566.
- Schrauf (A.), über die physikalischen Eigenschaften der Krystalle 2; über den Zusammenhang zwischen der Fortpflanzung des Lichts in der Materie und der Molecularconstruction 4.
- Schröder van der Kolk, vgl. bei van der Kolk (H. W. Schröder).
- Schrötter (A.), Indium aus Freiburger Blende 262; gelbe Färbung des Thalliumglases 921.
- Schützenberger (P.), Entfernung der Druckerschwärze aus Papier 953.
- Schultzen (O.), Zersetzungsproducte des Caffeins mit Barytwasser 516; Fleischmilchsäure im Harn nach der Vergiftung mit Phosphor 815; vgl. bei Graebe (C.).
- Schultzen (O.) und Naunyn (O.), Verhalten der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe im Organismus 814.
- Schulz (Hugo), Analyse der Asche der Cichorienpflanze 769; Trockenapparat für Pflanzensubstanzen 885; Analyse von Knochenkohle 938.
- Schulze (E.), zur Bestimmung der Salpetersäure und des Stickstoffs 839.
- Schulze (E.) und Reinecke (A.), Zusammensetzung verschiedener thierischer Fette 817.
- Schulze (Fr.), über Molecularbewegung bei Flüssigkeiten 18; zur Bestimmung der Salpetersäure 889.
- Schwanda, Erkennung des Bilirubins im Harn 888.
- Schwanert (H.), vgl. bei Limpriecht (H.).
- Schwarz (Ed.), Analyse des Mineralwassers in Mödling bei Wien 1037.
- Schwarz (H.), über die Zersetzung chroms. Salse durch Schwefelsäure 246; Verarbeitung von Tellurars 257; Trennung von Kalk und Magnesia 844; Cement mit Magnesia 915; über Darstellung des Hämatinons 925.
- Schwarzenbach, Platineyanverbindungen der Eiweißkörper 772.
- Schweikert (H.), phosphors. Zinkoxyd-Ammoniak 259; über Trennung des Zinkoxyds von der Phosphorsäure und Verhalten des kohlens. Zinkoxyds 847.
- Scott (W. L.), über Explosion der Schießbaumwolle mit Alkalimetallen 914.
- Secchi (A.), Spectralbeobachtungen an Gestirnen 107.
- Seegen, über die Ausscheidung des Stickstoffs 791.
- Seelheim (F.), vgl. bei v. Baumhauer (E. H.).
- Seligsohn (M.), Verhalten der phosphormolybdäns. Salze organischer Basen 866.
- Serra-Carpi (J.), Pendel zur Bestimmung des spec. Gewichts fester und flüssiger Körper 80.
- Sestini (F.), über Schwefel in Bläschenform 149; Löslichkeit des Chinins 518; Wachs der Cochenille 705; Zucker- und Säuregehalt verschiedener Früchte 764; vgl. bei Romei (G.).
- Severi (D.), Einfluss von künstlichem oder natürlichem Magensaft auf Gährungsprozesse 795.
- Shepard (Ch. U.), Classification der Meteorite 1047; Analyse des Meteor-eisens von Bonanza (Mexico) 1050.
- Sherlock (Th.), Darstellung von Caramelbraun 966.
- Siersch (A.), Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Chlornatriumlösung 257; Darstellung von Fettalkoholen aus den niedrigeren Gliedern 532; Umwandlung des Aethylalkohols in Propylalkohol durch Ueberführung in Cyanäthyl und Propylamin 536; Nichtanwendbarkeit versunkter Eisenpfannen zum Verdampfen von Kochsalzlösungen 907.
- Sievers, Analyse von Kascholong 1010.
- Silliman (B.), Destillationsproducte von californischem Petroleum 946.
- Silva (R. D.), über Amylamin, Di- und Triamylamin 502; Analyse des Titaneisensands von Santiago 980.
- Simler (R. Th.), Analyse des Helvetans 987.
- Simpson (M.), Dijodaceton 398; Bernsteinsäure aus Aethyldienchlorür 462.

- Simpson (M.) und Gantier (A.), Cyanwasserstoff-Aldehyd 556.
- Skey (W.), Absorption von Gasen durch Kohle 88; Verhalten der Phosphorsäure gegen Kieselsäure und Wolframsäure 145; Darstellung von Schwefelcyanmetallen 378; Verhalten von Kobaltsalzen gegen Ferridcyanalkalium 850.
- Slechtta (F. W.), Analyse eines Quarzandesits aus dem Illowathal 1022.
- Smith (E.), Erkennung von schwefliger und salpetriger Säure 836.
- Smith (J. L.), Föhlerz (Tetrahedrit), von Little Rock, Arkansas 975; Naktit von Little Rock, Arkansas 991; Analyse des Bear-Creek Meteoreisens 1050.
- Smith (M. H.), vgl. bei Chapman (E. T.) und Wanklyn (J. A.).
- Smith (R. H.), Oxydation von benzoës. Aethyl und Methyl 409.
- Smith (T. u. H.), Cryptopin (neue Opiumbase) 523.
- Sohncke (L.), über die Gruppierung der Moleküle in den Krystallen 2.
- Sorby (H. C.), Mikrospectroskop 105; zur spectralanalytischen Untersuchung von Farbstoffen 825.
- Sorel, Cement mit Magnesia und Chlormagnesium 915.
- Soret (L. L.), Diffusionsvermögen von Chlor und Ozon 128.
- Sorré (C.), Erkennung von Harnsedimenten 883.
- Sostmann (E.), Löslichkeit von schwefels. Kalk in Zucker 935; Anwendung von Paraffin zur Verhinderung des Schäumens 936.
- Souchay (A.), Verhalten von Uranoxydsalzen gegen kohlen. Ammoniak 247.
- Soulié (C.), Verfahren zur Extraction gold- und silberhaltiger Erze 887.
- Span (A.), über Nöllner's Bestimmungsmethode der Salpetersäure 841.
- Spence (P.), Verarbeitung kiesiger Kupfererze 888; Verwerthung der beim Rösten von Kupfererzen erhaltenen schwefligen Säure 902.
- Städeler (G.), über Phenylschwefelsäure (Phenylensulfon und Phenyl-disulfonsäure) 640; über den Farbstoff des Eigelbs 779.
- Stalman (C.), Bildung des Furfurinsäurealkohols 586.
- Stämmer (C.), Versuche über die Steigerung des Entfärbungsvermögens von Knochenkohle 937.
- Stas (J. S.), Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse 15 f.; Entfernung organischer Materie aus dem destillirten Wasser 134; Verhalten von im Licht oder im Dunkeln bereiteter schwefliger Säure 150; Darstellung von reinem Jod 159; von Jodsäure 162; atmosphärischer Staub als Quelle von Verunreinigungen chemischer Präparate 184; Darstellung von absolut reinem Ammoniak 185; bleihaltiges Zink 185; Darstellung von chemisch reinem Silber 309; von chlors. Silberoxyd 312; Satz für schwer angreifbares Glas 920.
- Stein (W.), Untersuchung des Orleansfarbstoffs 730.
- Stelling (C.), Bestimmung der Chlorsäure 838.
- Stellter, Fettgehalt der Kuhmilch 931.
- Stenhouse (J.), Darstellung des Berberins aus dem Columboholz 531; Darstellung von Dinitrochlorphenol mittelst Pikrinsäure und Chlorjod 622; über Darstellung von Orcin und Erythrit 735.
- Stetefeldt, Analyse des Stetefeldtits 1003.
- Stieren (E.), Steinkohlen aus dem Alleghany-Thale 944.
- Stolba (F.), Kieselfluorrubidium 186; über Fluorsiliciumkupfer 299; Bestimmung des Wassers in Kieselfluorverbindungen 834; Bestimmung des Bleis in löslichen und unlöslichen Verbindungen 847; Analyse von antiker Bronze des böhmischen Museums 896; Prüfung der Knochenkohle 937.
- Storer (J.), vgl. bei Fittig (R.) und Whelpley (J.).
- Storer (F. H.), vgl. bei Warren (C. M.).
- Strauch (A.), Analyse des Paraguaythees 770; giftige Wirkung des Caffeins 808.
- Strauss, Zusammensetzung der Metacopaivaensäure 727.
- Streng (A.), Untersuchung der Diorite und Granite des Kyffhäuser Gebirges 1018.

- Styffe (K.), über Elasticität und Dehnbarkeit von Stabeisen und Stahl 894.
de Susini, vgl. bei Tardani.
Swan (J. W.), Anwendung von Chromoxydsalzen in der Färberei u. s. w. 955.
Swarts (Th.), über Itamal- und Paraconsäure 470.
Swindells (J. H.), Darstellung von schwefels. Magnesia 910.
Swiontkowski (L.), Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf übermangans. Kali 248.
Szuch, vgl. bei Kekulé (A.).
- Tardani und de Susini, Verfahren zur Fabrikation der Schwefelsäure 902.
Tempé, vgl. bei Bernard.
Tessié du Mothay, vgl. du Mothay (Tessié).
Than (C.), über Kohlenoxysulfid, 608 155.
Theile (R.), Zusammensetzung des Albumins 772; Menge des bei der Destillation von Eiweiß mit Alkalien sich entwickelnden Ammoniaks 778.
Thiel (C.), Bereitung von Fleischwiesbeck 981.
Thirault, vgl. bei Carvès.
Thompson (F.), Darstellung von Carmelbraun 966.
Thomson (J.), zur qualitativen Analyse von Metallen 823.
Thorpe (T. E.), Kohlensäuregehalt der Luft in Brasilien 183.
Tichborne (Ch. R. C.), Darstellung von salpetrigs. Amyl 547; Absorptionsspectren des Chlorophylls 788; Zusammensetzung von käuflichem Aetznatron 908.
van Tieghem (Ph.), Gallussäuregährung 746; Gasumtausch bei Wasserpflanzen 756.
Tissandier (G.), Verwendung der Wurzel der Luzerne zur Papierfabrikation 952.
Tollens (B.), Kitt aus basischem Chlorzink 916.
Tolmatscheff, Schwerverdaulichkeit des Ichthins 795; Wirkung von Quecksilberpräparaten auf den Organismus 808; Zusammensetzung von Kuh-, Hunde- und Frauenmilch 810; Zusammensetzung der Pemphygus-Blasenflüssigkeit 820.
- Tomlinson (Ch.), über Adhäsion von Flüssigkeiten an einander 14; über Erscheinungen beim Erstarren von Wachs 63; übersättigte Lösungen von Gasen 91.
Tosh (E. G.), über Analyse von Roheisen 849; Einwirkung basischer Schlacken auf die Wandungen der Hohöfen 889; Analyse von Roheisen 889.
Trenn (A. L.), Anwendung von kohlens. Ammoniak zum Waschen der Wolle 954.
Trippel (A.), Analyse von Kupfererzen von Ducktown, Tennessee 975.
Troost (L.), Darstellung von reinem Eisen aus Roheisen 895; vgl. bei Deville (H. Sainte-Claire).
Truchot (P.), vgl. bei Reboul (E.).
Tschermak (G.), Glaukodot von Hakansbö 974; verwitterter Rösslerit von Joachimsthal 1003; Voltait von Kremnitz 1004; Untersuchung über quarzführende Plagioklasgesteine 1021; über die Verbreitung des Olivinfelses und die Bildung des Serpentin 1025.
Tättschew (J.), Hydrate der Titansäure 208; Titanchlorphosphor 205.
Tunner (P.), Fortschritte der Stahlproduction in verschiedenen Ländern 892; Constitution des Roheisens und Stahls 894.
Tyndall (J.), Diathermansie der Wasserdämpfe 69.
- Ubal dini (J.), vgl. bei de Luca (S.).
v. Uchatius (F.), artilleristische Pulverprobe 912.
Uilgren (C.), Bestimmung des Kupfers mittelst des electrischen Stroms 851.
Ullik (F.), wolframs. Salze 221; molybdens. Salze 225; krystallisiertes Molybdänoxid 237.
Ulrich (K.), Derivate der Ricinöl-säure 406.
Unger (H.), zur Analyse des Kalksuperphosphats 910.
- Velguth (J.), vgl. bei Fittig (R.).
Velter, Ursache des Umfallens des Getreides 768; Wirkung des Kochsalzes auf die Vegetation 929.
Verson (H.), vgl. bei Klein (E.).
Vierthaler (A.), Analyse des Meerwassers bei Spalato 1032; des Fluß-

- wassers der Cottinje 1083; der Schwefelquellen Cattani und S. Francesco bei Spalato 1040.
- Ville (G.) und Joulie, dextrinähnliche Substanz (Levulin) in *Helianthus tuberosus* 740.
- Vintschgau (M.), Wirkung des Physostigmins 529.
- Violette (H.), Auflösung von Bernstein, Copal u. s. w. in Kohlenwasserstoffen und Leinöl 968.
- Völcker (A.), Zusammensetzung eines Kesselsteins 192.
- Vogel (Alfr.), Bestimmung von Eiweiß im Harn u. s. w. 879.
- Vogel (A. d. j.), Bestimmung der chemischen Wirkung des Lichts durch Berlinerblaubildung 109; Löslichkeit einiger Kali- und Natronsalze in Glycerin 191; Wirkung der Kieselerde auf Vegetabilien 763; Bestimmung des Zuckers und Alkohols in Liqueuren 874; zur Prüfung der Milch 882; Butter- und Harnstoffgehalt der Kuhmilch 931; Zusammensetzung von Malzextract 932; organische Säuren im Torfwasser 944.
- Vogel (H.), zur Bestimmung des Kali's im Weinstein 842.
- Vohl (H.), Eigenschaften des Naphtalins 708; Gewinnung der Fettsäuren aus Seifenwasser 945; über Torfdestillation 946.
- Voit (C.), Beziehungen zwischen Kreatin, Kreatinin und Harnstoff im Thierkörper 791; vgl. bei Pettenkofer (M.).
- Voit (E.), über Diffusion von Flüssigkeiten 95.
- de Vrij (J.), Rotationsvermögen ätherischer Öle 723.
- Waage (P.), Krystallform des Gadolinit 986.
- Wackenroder (B.), vgl. bei Geuther (A.).
- Wagner (A.), Vorgang bei der Revivification der zur Reinigung von Steinkohlengas gebrauchten Masse 949.
- Wagner (H.), Verarbeitung kalkiger Kupfererze 888; Anfertigung von Phosphor- und Antiphosphoründhölzchen 912.
- Wagner (R.), Löslichkeit kohlen. Salze in kohlenensäurehaltigem Wasser unter Druck 135; Aufbewahrung des Natriums 896; zur technischen Darstellung der Salpetersäure 903; Prüfung der Seide auf Wolle 954; über Bronzefarben 967.
- Walkhoff (L.), über Zuckergewinnung aus Melasse durch Dialyse 936.
- Wanklyn (J. A.), Verhalten des Toluidins gegen verdünnte Schwefelsäure 508; zur Bestimmung organischer Substanzen im Wasser 828; Titirung zusammengesetzter Aether 875; vgl. bei Paraf (A.).
- Wanklyn (J. A.), Chapman (E. T.) und Smith (M.), zur Bestimmung der organischen Materialien im Trinkwasser 827.
- Ward (F. O.), über Brodie's chemische Theorie 30.
- Warington (R. j.), über Bestimmung der Holzfaser in Pflanzensubstanzen 871.
- Warlitz (R.), Darstellung von schwefl. Aethyl und von ätherschwefl. Kali 556.
- Warren (C. M.) und Storer (F. H.), Bestandtheile des Rangoon Petroleums von Burmah 605; Kohlenwasserstoffe aus Menhadenöl 606.
- Warren (P. Br.), elektrischer Leitungswiderstand von Oelen 118.
- Wartha (V.), Untersuchung von fossilern Holz u. s. w. 1009.
- Wasilewsky, vgl. bei Zabeline.
- Watschenko-Sachartschenko (A.), Bildung von Sulfobenzidssäure 641.
- Watts (J.), über die Bestimmungsmethoden der Gerbsäure 863.
- Watts (W. M.), Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen 31; Spectrum der Beesmer-Flamme 106.
- Weber (O.), Zusammensetzung osteomalacischer Knochen 819.
- Weber (R.), über Bildung des Stickoxyduls in Schwefelsäurekammern 176; Verbindungen des Chlortitans mit anderen Chloriden 206; Zusammensetzung von salzs. Goldchlorid und Goldchloridchloridnatrium 314; von salzs. Platinchlorid 319; Verbindung von Platinchlorid mit Chlorantersalpetersäure 819.
- Websky (M.), Krystallform des Kryoliths 1008.
- Wedding, über die Entfernung des Phosphors aus Roheisen 890.

- Weinhold (O.), über Oxyphenylen-disulfonsäure 642.
- Weith (W.), Verhalten von Kupferoxydlösungen gegen schwefels. Eisenoxydul 802.
- Weisbach (A.), Vorkommen von Gediogen-Antimon 973.
- Weiss (B.), Untersuchung des Safranfarbstoffs 733.
- Weldon (W.), Regenerirung von Braustein 911.
- Weltzien (C.), Meta- und Para-säuren und Formeln unorganischer Verbindungen 124; über Bildung von Ozon 128.
- Werber, Nachweisung des Nitroglycerins 878.
- Werner (G.), über die Bedeutung der Krystallflächenumrisse und ihre Beziehungen zu den Symmetrieverhältnissen der Krystallsysteme 2.
- Werner (?), über Darstellung des Cantharidins 726.
- Werther (G.), Wasser des Pregels und des Oberteichs bei Königsberg 1034.
- Wetherill (Ch. M.), über den Itacolumit (Articulit) vom Saraw Mount, N. Carolina 978.
- Weyl (F.), über Tetramercurammoniumverbindungen 806.
- Wheeler (C. G.), Verhalten der Cyanoessigsäure gegen Zink und Schwefelsäure 391; über Phenylidisulfür und Bromphenylidisulfür 628; Einwirkung von unterchloriger Säure auf Terpeninöl 723; auf Campher 725.
- Whelpley (J.) und Storer (J.), Verfahren zum Rösten schwefelhaltiger Erze 886.
- Wichelhaus (H.), über Phosphoroxychlorid 148; über Säuren mit 3 At. Kohlenstoff (Chlorpropionsäure und Jodpropionsäure) 399 f.; Milchsäure und Brom 402; Acrylsäure, Pyrotraubensäure und Glycerinsäure 408; Bernsteinsäure aus α - und β -Chlorpropionsäure 461.
- Wicke (W.), Steinsalz und kohlens. Ammoniak im Guano 927.
- Wiederhold, Anwendung von Kupferseife zum Zeugdruck 966.
- Wiener (Chr.), über Molecularbewegung bei Flüssigkeiten 11.
- Williams (C. G.), höhere Homologe des Chinolins 511; Bildung von Toluylen 672.
- Williamson (A. W.), über Brodie's chemische Theorie 30.
- Wilm (Th.), über Itaweinsäure und Darstellung der Itaconsäure 468.
- Winkler (Cl.), Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure 170; Untersuchung über das Indium 260; Atomgewicht des Kobalts und Nickels 289; Nachweisung von Kobalt neben Nickel 849.
- Wischin (G.), über Phenylendiäthylacetone und Aethylendiäthylacetone 643; Darstellung des Phtalsäurechlorids 722.
- Wislicenus (J.) und Moldenhauer (W.), Cholesterindibromid 589.
- Wittstein (C. G.), Analyse der Asche von *Syringa vulgaris* 769; abgeänderte Form der Bürette 884; über Fleischextract 931.
- Wöhler (Fr.), über das sogenannte graphitartige Bor 137; über metallisches Cerium 197; Gewinnung von Thallium aus dem Röststaub von Schwefelkiesen 274; Thalliumchlorid-Eisenchlorid 281; Trennung der Borsäure und Thonerde 836; Anatas von Cleveland 980.
- Wolff (E.), über Vegetation in wässrigen Lösungen 760; Bestimmung der Gerbsäure 863; über den bunten Sandstein von Neuenbürg in Württemberg 1029.
- Wolff (Jul.), Constitution von Anilinfarbstoffen 507; über Trennung von Anilin und Toluidin 871; Analyse verschiedener Eisenerze aus dem Erzberg 1006; Analyse der Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen 1039.
- Woronichin, Einfluss von Chlornatrium und Chlorkalium auf die Assimilation des Eisens 793.
- Wright (Ch. A. R.), über Verluste bei der Schwefelsäurefabrikation 903; über Verluste bei der Sodafabrikation 906; analytische Arbeiten bei der Soda-, Schwefelsäure- und Chlorkalkfabrikation 909; über Verluste bei der Chlorkalkfabrikation 909.
- Württemberg (G.), über die diluvialen Eisensteine des Regierungsbezirks Cassel 1080.
- Wurtz (A.), Synthese des Neurins 492; Constitution der Äthyl- und Ätherschwefligen Säure 557; Darstellung von Methylallyl 572; Bildung von Phenolen aus sulfobenzols. Salzen

- u. a. w. durch Schmelzen mit Kalihydrat 611.
- Wyman (J.), über Bildung von Infusorien in Lösungen organischer Substanzen 743.
- Wyrouboff, optische Eigenschaften weins. und traubens. Salze 103.
- Young (J.), Verwandlung der schweren Kohlenwasserstoffe des Petroleums in leichtere 946.
- Young (J. Wall.), korallenführender Kalkstein von Kircaldy 1005.
- Zabeline und Dorogof, Einfluß des Kochsalzes auf die Assimilation des phosphors. Kalks 793.
- Zabeline und Wasilewsky, Einfluß des Kochsalzes auf die Assimilation des Eisens 793.
- Zaleski, Einfluß der Blausäure auf die Körpertemperatur 806.
- Zech, über die physikalischen Eigenschaften der Krystalle 2.
- v. Zepharovich (V.), über Löllingit und Leukopyrit 973; über Boulangerit und Jamesonit 973; Enargit von Parad 976; Krystallform des Wulfenits 998; über Barrandit und Sphärit 1000; Ankeritkrystalle von Vordernberg 1007.
- Zettnow (E.), zur Kenntniß des Wolframs und seiner Verbindungen 215, 223; Gang der qualitativen Analyse 823.
- Ziegler (M.), über den Farbstoff von *Aplysia depilans* 821.
- Zinin (N.), über Lepiden und Oxylepiden 416.
- Zirkel (F.), Bestandtheile der Phonolithen 1029.
- Zoch (B.), Versuche über den Einfluß künstlicher Beleuchtung auf die Luft geschlossener Räume 950.
- Zwenger (C.), Untersuchungen über Melilotsäure 439.



Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.
Anw.	"	Anwendung.
Atomw.	"	Atomwärme.
Best.	"	Bestimmung.
Bild.	"	Bildung.
Const.	"	Constitution.
Dampfsl.	"	Dampfdichte.
Darst.	"	Darstellung.
Einw.	"	Einwirkung.
Erk.	"	Erkennung.
Krystallf.	"	Krystallform.
lat. Dampfsw.	"	latente Dampfwärme.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.
Lösl.	"	Löslichkeit.
Pseudom.	"	Pseudomorphose.

Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Siedep.	"	Siedepunkt.
Spannkr.	"	Spannkraft.
sp. G.	"	specifisches Gewicht.
sp. W.	"	specifische Wärme.
Transp.	"	Transpirationssalt.
Umwandl.	"	Umwandlung.
Untersuch.	"	Unterscheidung.
Unters.	"	Untersuchung.
Verb.	"	Verbindung.
Verh.	"	Verhalten.
Vork.	"	Vorkommen.
Zers.	"	Zersetzung.
Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Abietinsäure : Darst. 727.
 Acenaphten (Acetylonaphtalin) 594.
 Acenaphtenhydrdr, 596; Vork. 599.
 Acenaphtenkalium 595.
 Acetaldehyd, vgl. Aldehyd.
 Acetobenzoweins. Aethyl 465.
 Aceton : Verh. gegen Jodwasserstoff 344;
 gegen Ammoniak und Schwefelkohlen-
 stoff 396; gegen Chlorjod 398; Bild.
 aus Methyljodchloracetol 571.
 Acetonin, Bild. 397.
 Acetonsäure : Identität mit Dimethoxal-
 säure und Isooxybuttersäure 459.
 Acetosalicylwasserstoff, Bild. 438.
 Acetotraubens. Aethyl 466.
 Acetoweins. Aethyl 465.
 Acetylen : Verh. gegen Uebermangan-
 säure 335; gegen Jodwasserstoff 344;
 Bild. bei unvollkommener Verbren-
 nung von Leuchtgas 565.

Acetylonaphtalin, vgl. Acenaphten 594
 Acetylquecksilberoxynaphtyl 717.
 Acetyl-Salicyl, vgl. Cumarsäure.
 Achtaragdit (Achtarandit), von Wilui,
 Zus. 997.
 Ackererde, vgl. Bodenkunde.
 Aconitsäure : Electrolyse 385.
 Acorin 758.
 Acrolein, Verh. gegen Kali 404.
 Acrothialdin 500.
 Acrylsäure, Verh. gegen Brom 403.
 Actineascens 110.
 Adhäsion von Flüssigkeiten 14.
 Adular vom Zillertal und von Graubünden, Krystallf. 987.
 Aepfel, Zucker- und Alkoholgehalt des
 Mosts und Weins 939.
 Aepfelsäure, Electrolyse 385.
 Aequivalent : electrisches Aequivalent
 115.

- Aeschynit, Zus. 210; Methoden der Analyse 833; Anal. 998.
 Aescigenin, Vork. und Zus. 751.
 Aesciglycol 750.
 Aesciglycolal 750.
 Aesciglycolsäure 750.
 Aesciglyoxal 751.
 Aesciglyoxalsäure 751, 752.
 Aescinsäure, Bild. und Spaltung 751.
 Aescioxalsäure 751.
 Aescorcin, Bild. 753.
 Aescorcin, Bild. 751; Zus. und Eigensch. 753.
 Aesculetin, Einw. von Kali 751 f.
 Aesculinsäure, Bild. aus Saponin 749.
 Aesculus Hippocastanum (Rofkastanie), Unters. der Bestandtheile 749 f.
 Aethendisulfosäure 558.
 Aethensulfosäure 558.
 Aether (Aethyläther), Ausd. 58; sp. W. 57.
 Aether, zusammengesetzte, Erk. der Reinheit durch Titrirung 875; Best. im Wein 875.
 Aetherschweifige Säure, Bild. 556; Const. 557.
 Aetherschweifigs. Kali, Darst. 556.
 Aethemethoxalsäure, Oxydationsproducte mit Chromsäure 458.
 Aethoxychloräther, Bild. 545; Verh. 547.
 Aethylacetylessigsäure, vgl. Aethylcrotonsäure.
 Aethyläthoxyläther, Bild. 546.
 Aethylalkohol, vgl. Alkohol.
 Aethylameisens. Baryt, Bild. 388.
 Aethylamin, Verh. gegen Jodwasserstoff 847; Umw. in Aethylalkohol 585.
 Aethylamyläther, Bild. und Verh. 582.
 Aethylanilin, Zers. durch Jodwasserstoff 847.
 Aethylbenzoesäure, Bild. aus Dimethylbenzol und Eigensch. 610.
 Aethylbenzoës. Baryt 610.
 „ Kalk 610.
 „ Kupfer 610.
 „ Silber 610.
 Aethylbenzol, Siedep. 66; Oxydationsproducte 609; Bildung aus Naphtalin 710.
 Aethylbensowsäure 465.
 Aethylbenzylamin, Bild. 510.
 Aethylbromsalicylwasserstoff 435.
 Aethylbrucinpentajodür 527.
 Aethylbrucintrijodür 527.
 Aethylchloräther, Einw. von Natriumalkoholat 546.
 Aethylcrotonsäure 455, Const. als Aethylacetylessigsäure 457.
 Aethylcrotonsäurechlorid 457.
 Aethyldecyläther, Bild. 582, 588.
 Aethyldiäthylglycolsäureäther 455.
 Aethyldimethylcarbinol, Bild. aus Chlorpropionyl und Zinkmethyl 580.
 Aethylen : Molecularvolum 38; Verh. gegen Uebermangansäure 335 f.; Verh. gegen Jodwasserstoff 344; Einw. von Schwefelsäureoxychlorid 559; Verh. mit Kaliumplatinchlorid 561.
 Aethylendiäthylaceton 643.
 Aethylendicarbonssäure, vgl. Bernsteinsäure.
 Aethylenoxychlorid (Glycolchlorhydrin), Darst. 563.
 Aethylenoxyjodid (Glycoljodhydrin), Darst. und Verh. gegen Zinkäthyl oder Zinkmethyl 564 f.
 Aethyllessigsäure, nicht identisch mit Buttersäure 391.
 Aethylglycols. Aethyl, Verh. 457.
 Aethylheptyläther, Bild. 582.
 Aethylhexyläther, Bild. und Zers. durch Bromwasserstoff 582.
 Aethylhexylenwasserstoff, Bild. aus Styrol 349.
 Aethylidenbromür, vgl. Monobromäthylbromür.
 Aethylidendicarbonssäure, vgl. Bernsteinsäure.
 Aethyliden-Dioxamid 499.
 Aethylisäthionsäure, Bild. 560.
 Aethylisäthions. Natron 560.
 Aethylmercaptan, Verh. gegen Brom 556.
 Aethylnitrosalicylsäure 435.
 Aethyloctyläther, Bild. 582.
 Aethylorcin 737.
 Aethylphenolsulfosäure, Bild. 638.
 Aethylphenyl, Zers. durch Jodwasserstoff 349.
 Aethylpyrophosphorsäure, Bild. 556.
 Aethylpyrophosphors. Baryt 556.
 Aethylsalicylwasserstoff, Verh. mit Essigsäureanhydrid 431; Darst. 434; Verh. mit zweifach-schweifigs. Natron 435.
 Aethylsalidin 435.
 Aethylsalidin-Platinchlorid 435.
 Aethylschwefelsäure, vgl. Äthylschweflige Säure.
 Aethylschweflige Säure (Aethylschwefelsäure), Bild. 555, 557; Const. 557.

- Aethylschwefliga.** Baryt 556.
Aethylstrychninrijodür 526.
Aethyltoluol, Siedep. 66.
Aethylwasserstoff, Lösl. in Alkohol 344; Bild. aus Acenaphten 546.
Aethylxylol, Siedep. 66.
Affinität, vgl. Verwandtschaft.
Agave americana, Unters. des Safts 941.
Akaza-Gift 766.
Alaun, Lamellarpolarisation 102; Erk. im Wein 876.
Albumin, Zers. durch Jodwasserstoff 348; Darst. und Zus. 772; Zers. durch Alkalien 778; Best. im Harn u. s. w. 879.
Alcea rosea, eigenthümlicher Bestandtheil (Obreguin) 766.
Aldehyd (Acetaldehyd), Verh. gegen Jodwasserstoff 344; Verb. mit Blausäure 356.
Aldehydbasen, Bild. 499.
Aldehyd-Bromquecksilber, Bild. 563.
Aldehyde, Einw. auf Harnstoff 498.
Alizarin, Zers. durch Jodwasserstoff 349; Darst. nach E. Kopp 955 f.; über Verwendung von krystallisirtem und sublimirtem Alizarin zum Färben 959.
Alkalien: Best. in den Salzen organischer Säuren 842.
Alkohol (Aethylalkohol): Ausd. 52; sp. W. 57; Oxydation durch Uebermangansäure 388; Bild. aus Aethylamin 585; Umw. in Propylalkohol 586; sp. G. des Weingeistes zwischen — 39 und + 47° 873; Best. in Liqueuren 874.
Alkohole: Verh. gegen Jodwasserstoff 344; Darst. von Fettalkoholen aus den niedrigeren Gliedern 582; Einw. von Zinnchlorid 587; substituirte der Benzylgruppe 668.
Alkoholometer, vgl. Apparate.
Allotropie des Kohlenstoffs 28.
Alloxan, Vork. im Harn 816.
Allyl, Zers. durch Jodwasserstoff 348.
Allylbrucinpentajodür 527.
Allylbrucintrijodür 527.
Allylen, Verh. gegen Uebermangansäure 335.
Aloes Menhaden, Kohlenwasserstoffe aus dem Oel 606.
Aluminium, Verh. gegen übermangans. Kali 250.
Aluminiumbronze, vgl. Legirungen.
Amalgame, Anw. von Natriumamalgam zum Amalgamiren von Metallen 896.
Ameisensäure, Oxydation durch Uebermangansäure 385; Verh. gegen Jodwasserstoff 345; Electrolyse 384; Bild. aus Kohle 387; Oxydation durch Chromsäure 388; Vork. im Torfwasser 944.
Ameisens. Aethyl, Zers. durch Jodwasserstoff 345.
Ameisens. Kupferoxyd-Strontian, optisch-krytalographische Unters. 102.
Amidobenzoesäure: zur Charakteristik der verschiedenen Modificationen und Verh. gegen Cyan 410.
Amidodiiimidodiphenol 625.
Amidoimidohydroxyphenol 625.
Amidomesitylen (Mesidin), Bild. 708.
Amidomesitylen-Chlorsinn 708.
Amidomesitylensäure 706.
Amidomonooxysulfobenzid 687.
Amidotyrosin 496.
Amidovaleriansäure, vgl. Butalanin.
Ammoniak, Molecularvolum 38; Darst. von absolut reinem 185; Verh. gegen schwefels. Bleioxyd in der Hitze 278; zur Best. im Trinkwasser 827 f.; zur Best. mittelst Natronkalk 839; Best. mittelst Jodquecksilberkalium 841; Gewinnung aus verdünnten Flüssigkeiten 903.
Ammonium-Molybdänoxyfluorid 236.
Amphibolit, von der Insel Hochland 1016.
Amphitalit von Horrsjöberg, Anal. 998.
Amylalkohol: Const. des durch Gährung gebildeten 580; Verh. gegen Salpetersäure 581.
Amylamin: Bild. 364, 502.
Amylanilin: Zers. durch Jodwasserstoff 347.
Amylbenzol (Amylphenyl): Siedep. 66, 611; Einw. von Brom 611.
Amylbrucinpentajodür 527.
Amylbrucintrijodür 527.
Amylen: Verh. gegen Uebermangansäure 336; Verb. mit Kaliumplatinchlorür 561; als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 606.
Amylenäthylat: Bild. 582.
Amylessigsäure: nicht identisch mit Oenanthylsäure 391.
Amylisoopropyl 567; Const. 568.
Amylorcin 737.
Amylphenyl, vgl. Amylbenzol.
Amylstrychninpentajodür 526.
Amylstrychnintrijodür 526.

- Amyltohuol : Siedep. 66; Darst. 667.
 Amyltohuolschwefelsäure 668.
 Amyltohuolschwefels. Kali 668.
 Amylwasserstoff : Bild. aus Terpentöhl 850; als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 606.
 Amylxylo! (Amylxylyl) : Eigensch. 66, 697.
 Amylxylo!schwefelsäure 697.
 Amylxylo!schwefels. Kali 697.
 Analyse : Anw. der Spectralanalyse auf mikroskopische Untersuchungen 105; zur qualitativen Nachweisung und Scheidung von Metalloxyden 823; zur Anw. des Boraxglases bei Löthrohrversuchen 824; Nachweisung von Mangan und anderen Metallen mittelst chlors. Kali 824; zur volumetrischen Bestimmung von Säuren 825; spectralanalytische Unters. von Farbstoffen 825; zur Analyse von Trinkwasser 826; von Aschen 831; Aufschließung von Silicaten 832; Verfahren zur Analyse von Mineralien, welche neben Niob- und Tantal säure auch Titansäure enthalten 833; organische Analyse : Verfahren von A. Mitscherlich 855; Best. des Schwefels nach Otto und v. Gruber 858; des Stickstoffs nach Schlösing 859; nach Mène 861; melassimetrische Methode 933.
 Anamesit aus dem unteren Mainthal 1024.
 Anamide 333.
 Anatas, Bild. in Löthrohrperlen 7 f.; Vork. in Cleveland 980.
 Andesit: Quarzandesit (Dacit) aus Siebenbürgen 1022.
 Anilin : Zers. durch Jodwasserstoff 347; Verh. gegen salzs. Camphen 506; Erk. neben Toluidin 871; Prüfung von künstlichem für die Darst. von Fuchsin 960.
 Anilinfarbstoffe, Bild. im Kleinen 506; Const. 507; über verschiedene 961, 962; zur Gew. des Arsens aus Fuchsinrückständen u. s. w. 965.
 Anilingrau (Murein) : Darst. 964.
 Anilingrün : Darst. 963; vort de Saint Rambert und Anilingrün aus pikrins. Triäthylrosanilin 964.
 Anilinroth : Vork. in der Aplysia depilans 821.
 Anilinschwarz : Färben damit 965.
 Anilinviolett : Darst. von Methylanilinviolett (Violet de Paris) 961; Kalisches Anilinviolett (Aethylosanilinsalz) 962.
 Anisalehyd : Einw. von Natriumamalgam 445.
 Anisidin, vgl. Monoamidomethylphenol.
 Anissäure (Methylparaoxybenzoesäure) : Zers. mit verdünnter Schwefelsäure bei 200° 444; Bild. aus Methylkresol 444; Verh. gegen Chloracetyl 445; Bild. aus Methylkresoläther 683.
 Anisursäure : Bild. aus Anissäure im Organismus 816.
 Ankerit : von Vordernberg, Krystallf. und Anal. 1007.
 Anthracen : Zers. durch Jodwasserstoff 349; Darst. 597; Verh. 598; verwandter oder damit identischer Kohlenwasserstoff 601; Verb. mit Pikrinsäure 604.
 Anthracenwasserstoff (Anthracenhydrür), $C_{14}H_{10}$: Bild. 849, 598.
 Anthracit : Anal. von glasritzendem Anthracit 970.
 Antimon : Refraktionsäquivalent 100; Anw. in hydroelectrischen Ketten 118; über die Fällung durch Zink 255; Vork. von Gediegen-Antimon in Canada 973.
 Antozon : vgl. Ozon.
 Aphrodesin : Zus. und Spaltung 751.
 Aplysia depilans (Seehaase) : über den Farbstoff derselben 821.
 Apparate : zur Entwicklung verschiedener Gase 884; zur gasvolumetrischen Analyse 884; zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgas 884; zum Sammeln und Auswaschen von Niederschlägen 884; Vorrichtungen für verschiedene Vorlesungsversuche 124; Alkoholometer (Liquometer) 14; Aspirator, neue Form 885; Burette, abgeänderte Form 884; Dampfapparat für pharmaceutische Laboratorien 885; Destillationsapparat zur Fractionirung von Mineralölen 885; Filter von Glas oder Sand 884; Gasofen, zur Erzeugung hoher Temperaturen 885; Gewichte : Adjustirung 884; Loometer (zur Best. des Leuchtwerths der Brennöle) 946; Luftthermometer für Temperaturen oberhalb des Siedep. des Quecksilbers 88; Mikrospectroskop 105; Photometer, neue 103; Tiegel aus Kalk 865; Anal. von englischen Graphit

- tiegeln 900; Trockenapparat für Pflanzensubstanzen 885; Wärmeregulator, electrischer 885.
 Argyraescetin : Bild. 751.
 Argyraescin : Zus. und Spaltung 751.
 Arsen : Refractionsäquivalent 100; allotropische Zustände 252; Vork. in dem kohlens. Natron 846; zum Nachweis in gerichtlichen Fällen 846; zur Gewinnung aus den Fuchsinrückständen 965.
 Arseneisen : vgl. Löllingit und Leukopyrit.
 Arsenige Säure : Verh. gegen Wasserstoff bei 440° 172.
 Arsenigs. Aethyl : Darst. 552.
 Arsenigs. Glycerin 574.
 Arsenmagnesium 195.
 Arsens. Aethyl : Darst. 551.
 Arsens. Baryt-Chlorbaryum : künstlich krystallisirt 6.
 Arsens. Bleioxyd - Chlorblei : künstlich krystallisirt 6.
 Arsens. Chinin : Zus. 518.
 Arsens. Eisenoxyd : Verh. der Lösung beim Erhitzen oder Verdünnen 288.
 Arsens. Kalk-Chlorcalcium : künstlich krystallisirt 6.
 Arsens. Magnesia-Chlormagnesium : künstlich krystallisirt 6.
 Arsens. Manganoxydul - Chlormangan : künstlich krystallisirt 6.
 Arsens. Oenanthyldenrosanilin 505.
 Arsens. Salze : künstliche Darstellung von krystallisirten, dem Apatit und Wagnerit entsprechenden Chlorarseniaten 6.
 Arsens. Strontian-Chlorstrontium : künstlich krystallisirt 6.
 Articulit : vgl. Itacolumit.
 Asche : über den Natrongehalt von Pflanzenaschen 763; Anal. von Pflanzenaschen 831; Nachweisung des Natrongehalts 832.
 Aspidium filix mas : Bestandtheile 484.
 Aspirator : vgl. Apparate.
 Atakamit : künstliche Bild. 304.
 Athmen : Einfluß von Ruhe und Arbeit, verschiedener Kost und Hunger auf den Stoffwechsel 781.
 Atmosphäre der Erde : zur Best. des Ozens in der Luft 179; Kohlensäuregehalt der Luft Brasiliens 183; Einfluß des salpetrigs. Ammoniaks der Luft auf Verwitterung u. s. w. 184; atmosphärischer Staub als Quelle der Verunreinigung von Säuren 184; Einfluß der künstlichen Beleuchtung auf die Luft geschlossener Räume 950.
 Atom : Geschwindigkeit der Bewegung der Atome 27.
 Atomgewichte, chemische : Untersuchungen von Stas über die Gesetze der chemischen Proportionen und Atomgewichte 15.
 Atomicität, vgl. Werthigkeit.
 Atommechanik 20.
 Atriplex hortensis (Gartenmelde) : Gehalt an oxals. Natron 770.
 Aufschließung, vgl. Analyse.
 Ausdehnung durch die Wärme : von Chlor-, Brom- und Jodmetallen 43 f.
 Azobenzid : Bild. und Verh. 508.
 Azoxybenzid : Bild. und Verh. 503.
 Baranilin 960.
 Barrandit : aus Böhmen, Anal. 1000.
 Baryt : Fabrikation von Aetsbaryt 908; Anw. bei der Zuckerfabrikation 935.
 Baryumalkoholat 543.
 Basen, organische : Bild. aus Aldehyd und Ammoniak 499; neue flüchtige Base aus Chlorcyan und Natriumalkoholat 500; Superjodide verschiedener Basen 525; Umwandl. von Aminbasen in Alkohole 534; Base aus der Hefe 743; aus Bier 746; Erk. und Verh. gegen verschiedene Agentien 866 f.; Sublimation organischer Basen 868.
 Baumwolle : Phosphorsäuregehalt 764; Untersch. von Wolle 953.
 Bauxit : Anal. von österreichischem 981.
 Beizen : Darst. von Eisenbeize 955.
 Beleuchtungsstoffe : zur Fabrikation aus verschiedenem Material 944 f.; Apparat zur Best. des Leuchtwerts der Brennöle 946; vgl. Leuchtgas.
 Bellone vulgaris, vgl. Hornfisch.
 Benzaldehyd, vgl. Benzoylwasserstoff.
 Benzerythren : Vork. im Theer 599; Verh. gegen Pikrinsäure 605.
 Benzil : vermuthete Bild. 674.
 Benzoesäure : Reduction durch Jodwasserstoff 346; Electrolyse 384.
 Benzoes. Aethyl : Oxydation durch Chromsäure 409.
 Benzoes. Methyl : Oxydation durch Chromsäure 409.
 Benzoglycolsäure : Einw. von Natriumamalgam 428.

- Benzoïn** : Const. und Verh. gegen Salzsäure 416.
Benzol : physikalische Eigenschaften der Chlorsubstitutionsproducte 86; spec. Gew. 47; Ausd. 48; Siedep. 66; Verh. gegen Uebermangansäure 336; Verh. gegen Jodwasserstoff 345; als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 606; zur Geschichte der Benzolreihe 607; Oxydationsproduct mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure 607; Einw. von Schwefligsäurechlorid 608; Einw. von chloriger Säure 644.
Benzolschweflige Säure : Einw. von Wasser 629; von Alkalien und Chlor 630.
Benzolsulfid, vgl. Schwefelphenyl.
Benzonitril : Verb. mit Bromwasserstoff 361.
Benzosalicylwasserstoff (benzoylsalicylige Säure) 432.
Benzotraubens. Aethyl 464.
Benzotrichlorid : Darst. 661.
Benzoweins. Aethyl 464.
Benzoyl-Diharnstoff 499.
Benzoylsalicylige Säure, vgl. Benzosalicylwasserstoff 432.
Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) : Reduction durch Jodwasserstoff 346; Darst. des blausäurehaltigen 415; Umw. in zweifach-essigs. Benzol 415; Einw. von Natrium 672.
Benzylamin : Bild. der verschiedenen Formen 508; Eigensch. 510; vgl. Di- und Tribenzylamin.
Benzylamin-Platinchlorid 511.
Benzylidenrosanilin 505.
Beraunit : von Hrbek, Anal. 999.
Berberin : Darst. aus Columboholz 531.
Bernstein : Vork. und Gewinnung im Samland 728; Auflösung in Kohlenwasserstoffen und Leinöl 968.
Bernsteinsäure : Oxydation durch Uebermangansäure 335; Reduction durch Jodwasserstoff 345; Electrolyse 385; Verh. gegen Zink und Natriumamalgam 459; Const. 461; über die Bild. aus Buttersäure 461; aus α Chlorpropionsäure (Aethylidencarbonensäure) und aus β Chlorpropionsäure (Aethylidencarbonensäure) 461 f.
Bernsteins. Aethyl : Verh. gegen Zink und Jodäthyl 460.
Bernsteins. Amyl : Verh. gegen Natriumamalgam 460.
Berzelianit : von Skrikerum, Anal. 977.
Betachlorbrombenzol 609.
Betadiobrombenzol : Bild. 609.
Betadijodbenzol : Bild. aus Betadiabrombenzol 608.
Betaphenylendiamin : Verh. gegen salpetrige Säure 503.
Bier : organische Base aus Bier 746; Haltbarmachung durch Erhitzen 942.
Bilirubin : Verh. 780; zur Nachweisung in icterischem Harn 888.
Bittermandelöl, vgl. Benzoylwasserstoff.
Bittermandelölchlorid, vgl. Chlorobenzol.
Bitumen : Zers. durch Jodwasserstoff 350.
Biuret : Darst. aus Allophansäureäther und Harnstoff 497.
Bixin (Orleanfarbstoff) : Unters. 730.
Blasensteine, vgl. Concretionen.
Blausäure, vgl. Cyanwasserstoffsäure.
Blei : Atomgewicht 19; Best. in löslichen und unlöslichen Verbb. 847; Entailberung des Bleies 887.
Bleichkalk, vgl. Chlorkalk.
Bleiweiß : Darst. 966.
Blut : Einfluß der Salze auf die Strömungsgeschwindigkeit 798; Unters. von Hoppe-Seyler über die Bestandtheile des Bluts 798; Verh. der Salze des Bluteserums gegen Schwefelwasserstoff 806; Einw. des Phosphorwasserstoffs auf Blut 806; Nachweisung von normalem und kohlenoxydhaltigem 881.
Bodenkunde : über die wasserhaltende Kraft der Ackererde 927; zur Anal. von Bodenarten 927; über das Verh. des Kochsalzes im Boden 929.
Bor : graphitartiges Bor ist Boraluminium 137.
Boraluminium : Zus. und Krystallf. 137.
Borneol : Bild. aus Campher 725.
Borsäure : zur Trennung von der Thonerde 836.
Bors. Aethyl : Darst. und Verh. 552 f.
Bors. Natron : Lösl. in Glycerin 191.
Bors. Salze : Veränderung geschmolzener bors. Salze durch rasche Abkühlung 137.
Boulangerit : von Pribram, Zus. 973.
Brachiopoden : Zus. der Schalen 822.
Brasilin : Fluorescenz 730.
Braunstein, vgl. Manganhyperoxyd.
Brechung, vgl. bei Licht.
Brenz-Verbindungen, vgl. Pyro-Verbindungen.
Brom : Atomgewicht 18; Refractionsäquivalent 100; Erk. neben Jod 838;

- Best. in organischen Verbindungen 857; Gew. 900.
- Bromäthyl : Brechungsindex 100.
- Bromäthylbenzol : Verh. gegen Oxydationsmittel 609.
- Bromamidobenzoësäure : verschiedene Modificationen 409 f.
- Bromamyl : Brechungsindex 100.
- Bromamylen : Brechungsindex 100.
- Brombenzyl : Eigensch. 662.
- Bromcalcium : Darst. 175.
- Bromceten (Cetenbromür) 588.
- Bromchlorallyl, $C_3H_5ClBr_2$: Bild. 571.
- Bromcholesterin (Cholesterindibromür) 582.
- Bromdecenylen (Decenylendibromid) : Bild. 588.
- Bromdecylen (Decylendibromür) : Zers. durch alkoholische Kalilösung 587; vgl. Monobromdecylen.
- Bromdracylsäure (Parabrombenzoësäure) : Bild. aus Bromäthylbenzol 609; Bild. 698.
- Bromdracyls. Baryt 609.
- Bromdracyls. Kalk 609.
- Bromgallussäure, vgl. Mono- und Dibromgallussäure.
- Bromhexoylen (Hexoylendibromid) 587.
- Bromhexoylen (Hexoylentetrabromid) 587.
- Bromkalium : Ausd. 45.
- Bromkresyl, vgl. Monobromtoluol.
- Brommetalle : Darst. 175.
- Brommesitylensäure 704.
- Brommesitylens. Baryt 705.
- " Kali 705.
- " Kalk 705.
- Bromnaphthalinschweifige Säure : Bild. 719.
- Bromnitrobenzoësäure : zur Darst. 409.
- Bromoxyphensäure 449.
- Bromphenyldisulfür 629.
- Bromphosphor, PBr_3 : Darst. 546.
- Brompropylen (Propylenbromür) $C_3H_5Br_2$: aus Methylchloroacetol und Aceton 569.
- Bromprotocatechusäure 446.
- Brompyrogallussäure 449.
- Bromquecksilber, Hg_2Br : Verh. mit Aldehyd 563.
- Bromsilber : Ausd. 45; Verh. gegen Salzsäure 174.
- Bromtolan : Bild. 674; Eigensch. 676.
- Bromtoluol, vgl. Mono- und Dibromtoluol.
- Bromtoluylen (Toluylenbromür) : Bild. 673; Umw. in Tolan u. s. w. 674; vgl. auch Monobromtoluylen.
- Bromvinyl, vgl. Monobromäthylen.
- Bromwasserstoff : Darst. aus Brom und Jodwasserstoff 175.
- Bromwasserstoffs. Amylen : Umw. in Amylenäthylat 582.
- Bromwasserstoffs. Anilin : Krystallf. 490.
- Bromwasserstoffs. Benzonitril 361.
- Bromwasserstoffs. Bromacetonitril 358.
- Bromwasserstoffs. Brombutyronitril 359.
- Bromwasserstoffs. Brompropionitril 358.
- Bromwasserstoffs. Dibenzylamin : Bild. 509; Eigensch. 510.
- Bromwasserstoffs. Propionitril 360.
- Bronze, vgl. Legirungen.
- Bronzefarben, vgl. Farbstoffe.
- Brucintriiodür 527.
- Buchenholztheerkreosot, vgl. Kreosot.
- Buchweizen : physiologische Bedeutung des Chlors in der Buchweizenpflanze 760.
- Büfette, vgl. Apparate.
- Butalanin (Amidovaleriansäure) : Bild. 406.
- Buttersäure : Oxydation durch Uebermangansäure 335; Verh. gegen Jodwasserstoff 345; Bild. aus Filixsäure 485; Bild. aus Caïnacetin 750; aus Aphrodaescin 751.
- Buttersäure-Cumin (Butyryl-Diptyl) : Bild. 437; Const. 439.
- Buttersäure-Cumarsäure (Butyryl-Salicyl) 439.
- Butylalkohol : Oxydationsproducte und Const. 580.
- Butylen : Bild. aus Monobromäthylen und Zinkäthyl 581.
- Butylwasserstoff : Lösl. in Alkohol 344.
- Butyryl-Diptyl, vgl. Buttersäure-Cumin.
- Butyryl-Salicyl, vgl. Buttersäure-Cumarsäure.
- Cadmium : Wirkung der Cadmiumverbindungen auf den Organismus 259.
- Cadmium-Molybdänoxyfluorid 236.
- Caffeidin : Verh. 516; Darst. 517.
- Caffeïn : Zersetzungsproducte durch Barytwasser 516; Eigensch. 770; giftige Wirkung 808; Verh. des phosphormolybdäns. Salzes 867.
- Caïnca Säure (Caïncin) : Zus. 749 f.; Spaltung 750.
- Caïnacetin : Bild. 750.
- Caïncigenin : Bild. 750.
- Caïncin, vgl. Caïnca Säure.

- Calorescens : von Metallen 104.
 Campher : Bild. aus Terpentinöl durch Oxydation 837; Einw. von Fünffach-Chlorphosphor und Chlorzink 700; Raffiniren des rohen 724; Einw. von Natrium 724; von unterchloriger Säure 725.
 Campherharz 729.
 Camphersäure : Einw. von schmelzendem Kalihydrat 476.
 Campholsäure : Bild. aus Campher 724.
 Camphols. Kali 724.
 Cantharidin : Darst. 725 f.; Metallverbindungen und Wirkung auf Thiere 726.
 Capillarität : von Flüssigkeiten 18; Electrocapillarwirkungen 111.
 Caproylen, vgl. Hexylen.
 Caproylwasserstoff, vgl. Hexylwasserstoff.
 Caprylen : als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607.
 Caprylwasserstoff : als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607.
 Caramelbraun : Darst. 966.
 Carbacetoxylsäure 401.
 Carbacetoxyls. Silber 401.
 Carbacetylsäure (Pyrotraubensäure) 408.
 Carbylamin 867.
 Carviolin : Vork. 767.
 Cataspilit : von Wermiland, Anal. 988.
 Caviar : Bestandtheile 774, 776.
 Cellulose : als Bestandtheil der vibrirenden Körperchen der Seidenraupe 748; Gewinnung aus Holz zur Papierfabrikation 952.
 Cement, hydraulischer : mit Anw. von Magnesia und Chlormagnesium 915; Darst. und Anal. von Portlandcement 916; Auswitterung von kohlens. Natron aus Cement 917; Flüssigkeit zur Conservirung von Mauerwerk u. s. w. 919.
 Cerium : Darst. und Verb. 197.
 Ceroxyd : Trennung von Lanthan- und Didymoxyd 844.
 Ceten : Derivate 588.
 Cetenbromür, vgl. Bromceten.
 Cetenglycol : vermuthete Bild. 589.
 Cetylen : Bild. 588; Verb. gegen Brom 589.
 Chenopodin : Darst. und Zus. 531.
 Chinagerbsäure : Spaltung durch Säuren 482.
 Chinaroeth : Bild. aus Chinagerbsäure und Zus. 482.
 Chinaroeth-Baryt 483.
 Chinaroeth-Kalk 483.
 Chinin : Lösl. in Wasser 518; Verb. des phosphormolybdäns. Salzes 867.
 Chinolin : höhere Homologe 511.
 Chinolinblau (Cyanin) : Const. 512.
 Chinolinjodcyanin (Jodcyanin) : Bild. und Eigensch. 512.
 Chinon : Const. 659.
 Chinovasäure : Darst. aus Tormentillwurzel 488; Bild. aus Chinovin 749.
 Chinovas. Natron 749.
 Chinovin : Einw. von Natriumamalgam 749.
 Chlor : Atomgewicht 18; Molecularvolum 38; Refractionsäquivalent 100; Darst. aus Chlorkupfer 125; Diffusion des Chlors 128; zur Darst. aus Braunstein 313; über die physiologische Bedeutung des Chlors in dem Buchweizen 760; Best. im Chlorkalk 837; Best. in organischen Verbindungen 857.
 Chloracetyl : Einw. auf Tetrachlorchinon 651; Einw. auf Hydrochloranilsäure 655.
 Chloräthylen : Molecularvolum 38; Brechungsindex 100.
 Chloräthylschwefelsäurechlorid : Einw. auf Natriumäthylat 560.
 Chlorallyl : Verb. gegen Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure u. s. w. 569.
 Chlorammonium (Salmiak) : Ausd. 45; Verb. gegen Jodwasserstoff 173.
 Chloranil : Darst. und Derivate 646, 649; vgl. auch Tetrachlorchinon.
 Chloranilsäure (Dichlordioxychinon) : zur Darst. 646; Umw. in Hydrochloranilsäure 647; Bild. aus Trichlorchinon 658; Einw. von Fünffach-Chlorphosphor 654; Const. 659.
 Chloranils. Kali : Zers. durch Fünffach-Chlorphosphor 647.
 Chlorantimon, SbCl₅ : Brechungsindex 100.
 Chlorarsen, AsCl₃ : Brechungsindex 100; Verb. gegen Jodwasserstoff 173.
 Chlorbaryum : Brechungsvermögen der Lösung 98.
 Chlorbenzoesäure : Umw. in Chlorhippursäure im Organismus 816.
 Chlorbenzol : vgl. Mono- und Hexachlorbenzol.
 Chlorbenzolschweflige Säure : Einw. von Wasser 680; Bild. 683.

Chlorbenzolschweflgs. Aethyl 638.

„ Baryt 638.

„ Blei 638.

„ Kalk 638.

„ Natron 638.

Chlorbenzylalchlorid: Bild. 661.

Chlorbixin 731.

Chlorblei: Lösl. in Wasser und Salzsäure 273.

Chlorbor: Verh. gegen Alkohol 558.

Chlorbutyl: Umw. in Trimethylcarbinol 577.

Chlorcalcium: verschiedene Anwendungen 909.

Chlorcyanin 513.

Chloreisen, Fe_2Cl_3 : Nichtflüchtigkeit beim Verdampfen der Lösung 286.

Chlorfuskobalt (Kobaltitetraminchlorid): Bild. 293.

Chlorgold-Chlorammonium: Zus. 314.

Chlorgold-Chlorkalium: Zus. u. Krystallf. 314.

Chlorgold-Chlornatrium: Zus. 314.

Chlorhexyl: Zers. durch alkoholische Kalilösung 582.

Chlorhippursäure: Bild. aus Chlorbenzoesäure im Organismus 816.

Chlorhydrin (Monochlorhydrin): Umw. in Propylenglycol 574.

Chlorindium, InCl , 266.

Chlorit: aus dem Wallis, Anal. 993.

Chlorkalium: Ausd. 45; Brechungsvermögen der Lösung 97.

Chlorkalk: Verh. und Const. 192; Methode der Anal. 837; Versuche über die Bild., über Verluste bei der Fabrikation und Verh. im Licht 909.

Chlorkobalt, CoCl : Bild. verschieden gefärbter Hydrate 291.

Chlorkobalt-Ammoniak: Zus. und Verh. 293.

Chlorkohlenstoff, zweifach-: Ausd. 53; sp. W. 56; Brechungsindex 100; Jullin's: Identität mit Hexachlorbenzol 608.

Chlorkupfer, Cu_2Cl : Anw. zur Gew. von Chlor oder Sauerstoff 125.

Chlorlithium: Brechungsvermögen der Lösung 98.

Chlorluteokobalt (Kobaltihexaminchlorid): Bild. 294, 295, 297.

Chlormagnesium: Anw. zu Cement u. s. w. 915.

Chlormethyl: Molecularvolum 38.

Chlornatrium (Kochsalz): Brechungsvermögen der Lösung 97; Brechungsindex 100; Bedeutung für den Organismus 798; Raffinierung von Seesalz 907; Nichtanwendbarkeit verzinkter Eisenpfannen zum Verdampfen von Kochsalzlauge 907; Wirkung auf die Vegetation und Verh. im Boden 929.

Chlorobenzol (Bittermandelölchlorid): Einw. von Zinkäthyl 666.

Chloroform: Brechungsindex 100; Verh. im Licht 539.

Chlorophyll: Verh. gegen Säuren u. s. w. und Absorptions-Spectren 738.

Chlorosulfoform: Bild. und Eigensch. 589.

Chlorpalladium-Chlorkalium 331.

Chlorphenyl, vgl. Monochlorbenzol.

Chlorphenyldisulfür 633.

Chlorphenylschwefelsäure, vgl. Sulfochlorbenzolsäure.

Chlorphenylsulfhydrat 632 f.

Chlorphenylsulfhydratblei 638.

Chlorphosphor, PCl_3 : Brechungsindex 100; Verh. gegen Jodwasserstoff 178.

Chlorphosphor, PCl_5 : Einw. auf Titansäure 205.

Chlorplatin, PtCl_2 : Verb. mit Salzsäure und NO_2Cl 319; mit schwerlöslichen Chlormetallen 319 f.

Chlorplatin-Chlorblei 320.

Chlorplatin-Chlorsilberammoniak 320.

Chlorpropionsäure: verschiedene Modificationen 400; Verh. bei der Umw. in Bernsteinsäure 461.

Chlorpropionyl: Einw. von Zinkmethyl 580.

Chlorpropylen (Propylenchlorür), $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$: Bild. aus Chloräthyl 569.

Chlorpropylen, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, vgl. Monochlorpropylen.

Chlorpseudobutyl (Trimethylcarbinylchlorür): Bild. 576; Umw. in Trimethylcarbinol 577.

Chlorquecksilber, HgCl : Verh. zu unterschweflgs. Natron 305.

Chlorroseokobalt (Kobaltipentaminchlorid): Bild. 295, 296, 297; Verh. gegen Zink und Salzsäure 296.

Chlorsäure: Best. 834, 838.

Chlors. Silberoxyd: Darst. von reinem 812 f.

Chlorsalylsäure: Darst. 444.

Chlorsalyls. Aethyl 444.

- Chlorschwefel : Brechungsindex 100; Bild. 158; Verh. gegen Metalle u. s. w. 159; Verh. gegen Jodwasserstoff 173.
- Chlorsilber : Ausd. 45; Verh. im Licht bei Gegenwart von Chlor 110; violettes Chlorsilberpapier für farbige Photographien 966.
- Chlorasilicium, SiCl_4 : Brechungsindex 100; Verh. gegen Jodwasserstoff 173.
- Chlorsuccinyl : Einw. von Zinkäthyl 644.
- Chlortantal, TaCl_5 : Zus. und Dampfdr. 208.
- Chlortetramercurammonium : Bild. 308.
- Chlorthallium-Chlorquecksilber 280.
- Chlorthallium-Eisenchlorid 281.
- Chlortitan : Verh. gegen Jodwasserstoff 173.
- Chlortitan-Chlorphosphor : Darst. und Eigensch. 205, 206.
- Chlortitan-Chlorschwefel 206.
- Chlortitan-Phosphoroxychlorid 206.
- Chlorvinyl, vgl. Monochloräthylen.
- Chlorwasserstoff : Molecularvolum 88; Verh. gegen Brom- und Jodmetalle 174.
- Chlorwasserstoff-Camphen : Verh. gegen Anilin und Rosanilin 506.
- Chlorwasserstoffs. Acetonin 398.
- Chlorwasserstoffs. Amidodiiimidodiphenol 625.
- Chlorwasserstoffs. Amidomesitylen 703.
- Chlorwasserstoffs. Amidomesitylsäure 706.
- Chlorwasserstoffs. Amidotyrosin 496.
- Chlorwasserstoffs. Blausäure : Bild. und Verh. 353, 355.
- Chlorwasserstoffs. Chinolinjodecyanin 512.
- Chlorwasserstoffs. Cryptopin 525.
- Chlorwasserstoffs. Cumidin 699.
- Chlorwasserstoffs. Dibenzylamin : Bild. 509, 510.
- Chlorwasserstoffs. Dimonochlorallylamin 501.
- Chlorwasserstoffs. Dimonochlorallyl-äthylamin 502.
- Chlorwasserstoffs. Goldchlorid : Zus. 814.
- Chlorwasserstoffs. Monoamidomethylphenol 620.
- Chlorwasserstoffs. Nitratcyanin 513.
- Chlorwasserstoffs. Nitroxylidin 693, 694.
- Chlorwasserstoffs. Pikraminsäure 626.
- Chlorwasserstoffs. Platinchlorid : Zus. 319.
- Chlorwasserstoffs. Pseudomorphin 522.
- Chlorwasserstoffs. Toluidin : Krystallf. 490.
- Chlorwasserstoffs. Triamidazobenzol 505.
- Chlorwasserstoffs. Triamidophenol 624.
- Chlorwasserstoffs. Triamidophenol-Zinnchlorür 623.
- Chlorwasserstoffs. Tribenzylamin 509.
- Chlorwasserstoffs. Trixylylamin 515.
- Chlorwasserstoffs. Xylendiamin 693, 695.
- Chlorxytol : Verh. gegen Ammoniak 515.
- Chlorzink : Brechungsvermögen der Lösung 97, 98.
- Chlorzink, basisches : Anw. als Kitt 916.
- Chlorzinn, SnCl_4 : Zus. des krystallisierten und Lösl. in Wasser 272; Verh. gegen chlornatriumhaltige Salzsäure 272.
- Chlorzinn, SnCl_4 : Brechungsindex 100; Verh. gegen Zinnchlorür 273; Einw. auf Alkohole 537.
- Cholesterin : Gehalt in der Milch 811.
- Cholesterindibromür, vgl. Bromcholesterin.
- Cholin : Darst. aus Galle und Identität mit Neurin 493.
- Cholin-Platinchlorid : Zus. und Krystallf. 494.
- Chrom : Erk. neben Eisenoxyd und Thonerde 849.
- Chromoxydsalze : Anw. zum Fixiren von Farben u. s. w. 955.
- Chromsäure : Best. 834.
- Chroms. Ammoniak, zweifach : Zers. mit Pikrinsäure 246.
- Chroms. Diazobenzol : Darst. von explosivem 915.
- Chroms. Kali : Brechungsvermögen der Lösung 97, 98.
- Chroms. Salze : Zers. durch Schwefelsäure 246.
- Chroms. Trimethylphenylammoniumoxyd 503.
- Chrysen : Vork. im Theer 599; Verh. gegen Pikrinsäure 604.
- Chrysophan 768.
- Chrysophansäure 768.
- Cichorie : Anal. der Asche 769.
- Citronensäure : zur Darst. 467; Untersch. von Weinsäure 467; Zers. mit Wasser bei 160° 468; Vork. 732.
- Cochenille : eigenthümliches Wachs 765; Zus. der Asche 822.
- Cocinylen : als Bestandtheil des Rangoon-Petroleums 606.
- Colloidsilicate, vgl. Silicate.
- Columbit : Vork. im Wolfram 998.
- Concretionen : Anal. des Blasensteins eines Ochsen und der Gallenconcretion eines Schweins 820.

- Conserviren : von Mauerwerk und Decorationsmalerei 919; von Fleisch und anderen Nahrungsmitteln 980.
 Copal : Darst. von Copalfirniss 968.
 Copaivabalsam : Bestandtheile 727.
 Copaivasäure 727.
 Corallignin 958.
 Corundophilie : ob identisch mit Klimochlor 993.
 Crocin : Bild. und Verh. 784 f.
 Crocin-Blei 784.
 Crookesit : von Skrikerum, Anal. 977.
 Cryptopin : Darst. aus Opium und Zus. 528.
 Cryptopin-Platinchlorid 525.
 Cumarin (Essigsäure-Cumarin, Acetyl-Diptyl) : Bild. aus salicyliger Säure 486; zur Darst. aus Riesenklée 489; Umw. in Melilotsäure 448.
 Cumarsäure (Essigsäure-Cumarsäure, Acetyl-Salicyl) : Bild. aus Cumarin 488; Zers. und Const. 439.
 Cumidin 699.
 Cumidin-Chlorzinn 699.
 Cuminol : Umw. in Cymol 699.
 Cumol (Propylbenzol) : Siedep. 66; Verh. gegen Jodwasserstoff 346; Einw. von Brom 698; vgl. auch Pseudocumol.
 Cyan : Zers. durch Jodwasserstoff 847; Bild. beim Verbrennen von Leuchtgas 852; Erk. neben Chlor 861.
 Cyanäthyl (isomer mit Propionitril, Äthylcarbylamin) : Bild. 868, 867.
 Cyanamidobenzoësäure : Bild. und Verh. 411.
 Cyanamyl (isomer mit Capronitril) 863, 865.
 Cyanbutyl, vgl. Valeronitril.
 Cyandibenzylamin : Bild. 510.
 Cyaneessigsäure : Darst. und Zers. mit Zink und Schwefelsäure 391.
 Cyanessigs. Baryt 392.
 " Blei 392.
 " Kali 392.
 " Kupfer 392.
 " Quecksilber 392.
 " Silber 392.
 " Zink 392.
 Cyanin-Platinchlorid 514.
 Cyankalium : Verh. gegen Hämoglobin 808.
 Cyanmangan-Cyanammonium 375.
 Cyanmangan-Cyanbaryum 375.
 Cyanmangan-Cyancalcium 376.
 Cyanmangan-Cyankalium, $MnCy_2, 8KCy$ 874.
 Cyanmangan-Cyankalium, $MnCy_2, 4KCy$ 878.
 Cyanmangan - Cyannatrium, $MnCy_2, 8NaCy$ 375.
 Cyanmangan - Cyannatrium, $MnCy_2, 4NaCy$ 375.
 Cyanmethyl (Methylcarbylamin) 867.
 Cyanpalladammonium 382.
 Cyanphenyl (isomer mit Benzonitril) : Darst. und Verh. 862.
 Cyanquecksilber : Zers. durch Jodwasserstoff 348.
 Cyanquecksilber - Schwefelcyankalium 376.
 Cyanthallium-Cyanplatin 281.
 Cyanwasserstoff-Aldehyd 356.
 Cyanwasserstoff-Hämoglobin, vgl. Hämoglobin.
 Cyanwasserstoffsäure : Zers. durch Jodwasserstoff 847 f.; Vork. in Prunus Padus 352; Bild. aus Ferrocyankalium 353; Verh. mit Salzsäure 353; mit Essigsäure 854; Verh. gegen Blut und Hämoglobin 801 f.; Einfluss kleiner Gaben auf die Körpertemperatur 806; auf die katalytische Wirksamkeit von Blut u. s. w. auf Wasserstoffhyperoxyd und Hefe 807.
 Cymol (Tetramethylbenzol) : sp. G. und Ausd. 48; Siedep. 66; Verh. gegen Jodwasserstoff 846, 592; Isolirung aus dem Theeröl 592; Bild. aus Cuminol 699; aus Campher 700, 701.
 Cymolschwefelsäure 701.
 Cymolschwefels. Baryt 701.
 Cyrtolit (Malakon) : von Rockport, Anal. 985.
 Dacit : aus Siebenbürgen 1020; vgl. Andesit.
 Dämpfe : Best. des sp. G. 81, 88; Absorption durch Kohle 87.
 Dampfapparat, vgl. Apparate.
 Daucus Carota (gelbe Rübe) : Verarbeitung zu einer hornähnlichen Masse (Corallignin) 958.
 Decenylene : Bild. 588.
 Decenylendibromid, vgl. Bromdecenylene.
 Decilen, vgl. Naphtalin.
 Decylen : Verh. gegen Brom 587.
 Decylwasserstoff : Bild. aus Cymol 846, 592; aus Acenaphten 596; aus Naphtalin 710.

- Delvauxit : von Nenacovic, Anal. 1001.
 Desoxybenzoin : Identität mit Toluylen-
 äther 675.
 Destillationsapparat, vgl. Apparate.
 Diabas : Anal. böhmischer u. ungarischer
 Diabase 1027.
 Diacetotraubensäure 467.
 Diacetotraubensäureanhydrid 466.
 Diacetotraubens. Aethyl 466.
 Diacetoweinsäure 466.
 Diacetoweinsäureanhydrid 466.
 Diacetoweins. Aethyl 465.
 „ Baryt 466.
 „ Kali 466.
 „ Kalk 466.
 „ Kupfer 467.
 „ Silber 467.
 Diacetylörin : Einw. von Natriumalko-
 holat 737.
 Diacetyltrichlorhydrochinon : Bild. 651,
 652, 653.
 Diacetyltrichlorhydrochinon 654.
 Diäthoxalsäure : Oxydation durch Chrom-
 säure 841, 452; ob identisch mit Leu-
 cinsäure 453.
 Diäthoxalsäurechlorid 456.
 Diäthoxals. Aethyl : Darst. 451; Verh.
 455.
 Diäthoxals. Ammoniak 454.
 „ Kupfer 454.
 „ Silber 454.
 „ Zink 454.
 Diäthoxyläther : Bild. 545; Eigensch.
 546.
 Diäthyl : Eigensch. und Einw. von Chlor
 577.
 Diäthyläther : Verh. gegen Jodwasserstoff
 547.
 Diäthylbenzol : Siedep. 66; Einw. von
 rauchender Schwefelsäure, von Chrom-
 säure und Salpetersäure 609 f.; Bild.
 aus Naphtalin 710.
 Diäthylbenzolschwefelsäure : Bild. 610.
 Diäthylbenzolschwefels. Baryt 610.
 „ Kali 610.
 Diäthylglycolsäureäther 455.
 Diäthylhexylenwasserstoff : Bild. 349.
 Diäthyljodäthyl : Bild. aus Diäthyläther
 547.
 Diäthylörin 737.
 Diäthylphenylen : Bild. 349.
 Diäthylschwefeloxyd : Darst. 540.
 Diäthyltoluol : Bild. und Eigensch. 666.
 Diäthyltrichlorhydrochinon 654.
 Dialyse : Anw. bei der Zuckerfabrikation
 936.
 Diamagnetismus, vgl. Magnetismus.
 Diamant : Vork. in Australien 970.
 Diamidoxylol, vgl. Xylendiamin.
 Diamylamin : Bild. und Eigensch. 502.
 Diamylen : Einw. von Chlor 583.
 Diamylörin 737.
 Diazoanissäureimid 412.
 Diazobenzosäureimid 412.
 Diazobenzol : Darst. des explosiven
 chroms. Salzes 915.
 Diazodracylsäureimid 412.
 Diazohippursäureimid 412.
 Diazonaphtol : Umwandl. in Naphtol 720.
 Diazosälsäureimid 412.
 Diazotrisulfotoluolhydrür 679.
 Dibenzoyl-Triharnstoff 499.
 Dibenzyl : Bild. aus Toluylen 673.
 Dibenzylamin : Bild. und Verh. 508.
 Dibenzylamin-Platinchlorid 510.
 Dibromdinaphtyl 713.
 Dibromgallussäure 449.
 Dibrommelilotsäure 442.
 Dibrommelilots. Baryt 442.
 Dibrommesitylen 705.
 Dibrommethylnol 696.
 Dibromisonitrophenol 619.
 Dibromisonitrophenolbaryum 619.
 Dibromisonitrophenolkalium 619.
 Dibromisonitrophenolsilber 619.
 Dibromlepiden 417.
 Dibromnitrophenol 618.
 Dibrompropionsäure, Bild. 403.
 Dibromtoluol : Bild. und Eigensch. 664.
 Dibromxylol 696.
 Dibutyrylphloroglucin : ob identisch mit
 Filixsäure 485.
 Dichloräther : Darst. 544; Verh. gegen
 Natriumalkoholat 545; gegen Natrium-
 methylat und Chlorphosphor 546.
 Dichlorbenzol : physikalische Eigensch.
 86
 Dichlorbensylechlorid : Darst. 660.
 Dichlorchinon : Bild. aus Trichlorphenol
 614; aus Benzol 645.
 Dichlordiisopropyl 567.
 Dichlordioxychinon, vgl. Chloranilsäure.
 Dichlordracylsäure : vermuthete Bild.
 662.
 Dichlorhydrin : Umwandl. in Isopropyl-
 alkohol 574.
 Dichlorhydrochinondisulfos. (disulfodi-
 chloresalicyls.) Kali : Zus. und Bild.
 655.
 Dichlorhydrochloranilsäure 649.
 Dichlorpalmitinsäure : Bild. 406.

- Dichlorsulfobenzid : Bild. aus Monochlorbenzol 634.
 Dichlortetraoxybenzol, vgl. Hydrochloranilsäure.
 Dichlorxylol 692.
 Diffusion : von Lösungen 95.
 Digitalin : Darst. 530.
 Diglycoldiamid 426.
 Diglycolimid : Bild. 427.
 Diglycols. Aethyl : Darst. 426.
 „ Kalk : Darst. 425.
 Dihydrochlorchinon : Bild. 646.
 Dijodaceton 398.
 Dijodisonitrophenol 617.
 Dijodisonitrophenolkalium 617.
 Dijodnitrophenol 617.
 Dijodnitrophenolkalium 617.
 Dijodnitrophenolnatrium 617.
 Dijodorsellins. Aethyl 736.
 „ Methyl 736.
 Dijodquecksilbernaphtyl 716.
 Diisopropyl : Bild. und Eigensch. 566;
 Const. 568.
 Dimethoxalsäure : Oxydationsproducte 458; Identität mit Acetonsäure und Isooxybuttersäure 459.
 Dimethylanilin : Bild. 502.
 Dimethylbenzol, vgl. Methyltoluol.
 Dimethylmarcotin 521.
 Dimethylschwefeloxyd 540.
 Dimethylsulfon 540.
 Dimonobromacetamid 359.
 Dimonobrombutyramid 360.
 Dimonobrompropionamid 359.
 Dimonochloralläthylamin 501.
 Dimonochlorallylamin : Bild. und Eigenschaften 501.
 Dimonochlorallylamin-Platinchlorid 501.
 Dinaphtyl : Bild. und Eigensch. 712.
 Dinitranisol, vgl. dinitrophenyls. Methyl.
 Dinitroacenaphten 595.
 Dinitroamyltoluol 667.
 Dinitrobrommesitylen 704.
 Dinitrochlorphenol (Dinitrochlorphenylsäure) : Darst. aus Pikrinsäure mit Chlorjod 621.
 Dinitrochlorphenolsilber 622.
 Dinitromellotsäure 442.
 Dinitromethylhypogallussäure 520.
 Dinitromethyltoluol 694.
 Dinitronaphtol : Darst. und Eigensch. 720.
 Dinitronaphtol-Aethyl 721.
 Dinitronaphtol-Kalk 721.
 Dinitronaphtol-Silber 721.
 Dinitronaphtylsäure 721.
 Dinitrophenetol, vgl. dinitrophenyls. Aethyl.
 Dinitrophenol (Dinitrophenylsäure) : Darst. und Eigensch. 620.
 Dinitrophenyls. Aethyl (Dinitrophenetol, Dinitrosalithol) 621.
 Dinitrophenyls. Amyl 621.
 Dinitrophenyls. Chinin 620.
 Dinitrophenyls. Eisenoxydul 620.
 Dinitrophenyls. Harnstoff 621.
 Dinitrophenyls. Manganoxydul 620.
 Dinitrophenyls. Methyl (Dinitranisol) 621.
 Dinitrophenyls. Naphtalin 621.
 Dinitrophenyls. Nickeloxydul 620.
 Dinitrophenyls. Quecksilber 620.
 Dinitrophenyls. Silber 620.
 Dinitrosalithol, vgl. dinitrophenyls. Aethyl.
 Dinitroxylidin : Bild. 693.
 Dinitroxylol 693.
 Diönanthyl-Triharnstoff 498.
 Dioxychinondisulfosäure, vgl. Euthiochronsäure.
 Diorit : des Kyffhäuser Gebirges, Unters. 1013; Unters. der Diorite der Insel Hochland 1016.
 Diphenyl : Zers. durch Jodwasserstoff 348 f.
 Diphenylaminblau : Darst. 968.
 Diphenylphosphorsäure : Bild. aus phosphors. Phenyl 627.
 Diphenylphosphors. Silber 627.
 Dipropylhydrür : Bild. aus Allyl 348.
 Diptyl 438.
 Disalicylwasserstoff (Parasalicyl) 438.
 Dispersionsäquivalent 99.
 Dispolin 511.
 Dispolin-Platinchlorid 511.
 Dissociation : zur Theorie der Dissociation 79 f.; Dissociation des kohlen. Kalks 85; von Salzen in einem Luftstrom 86.
 Diethen : optisches Verh. 982.
 Disulfodichlorsalicyls. Kali, vgl. dichlorhydrochinondisulfos. Kali.
 Disulfonaphtalins. Salze : Einw. von schmelzendem Kalihydrat 719.
 Ditoluyllamin : kastanienbrauner Farbstoff daraus 963.
 Ditroßt (Hauynfels) : Anal. 1028.
 Divalerylenhydrat : Bild. 585.
 Divanadylmonochlorid, V_2O_5Cl 244.
 Dixylol 697.
 Dolium galea : Anal. der Speichelflüssigkeit 820.

- Dünger : Verwerthung der Londoner und Pariser Kloakenflüssigkeit als Dünger 927 f.; über den Einfluß der Düngung mit Kalisalzen auf Culturgewächse 928.
- Dufrenit : von Hrbek, Anal. 999.
- Ei : über die Bestandtheile des Eidotters 774; phosphorhaltige Körper der Hühner- und Störeier 776, 778; Anal. des Eidotters 776; Farbstoff des Eidotters 779.
- Eichengerbsäure : aus Eichenrinde 488.
- Eichenphlobaphen 489.
- Eichenroth 489.
- Eisen : Unters. verschiedener Phosphorverbindungen 282; Begünstigung der Assimilation durch Kochsalz 793; volumetrische Best. 848; zur Anal. von Roheisen 849; Trennung von Thonerde und Chromoxyd 849; Darst. von reinem Eisen aus Roheisen 895.
- Eisenbeize, vgl. Beizen.
- Eisenerze : Unters. norwegischer und französischer Eisenerze 888.
- Eisensteine : diluviale, Bild. 1030.
- Eisenglanz : Magnetismus desselben 119.
- Eisenoxyd : Krystallisation in Boraxperlen 10.
- Eisenoxydhydrat : abweichendes Verh. je nach der Darst. 287; Verh. gegen gelöstes kiesel. Natron 1011.
- Eisenoxydul : Best. in Silicaten 848.
- Eisens. Kali : Darst. für Vorlesungszwecke 288.
- Eisenspath : Anal. von sogenanntem Weißerz, Blauerz und Braunerz von Hüttenberg 1006.
- Eiweiße, vgl. Albumin.
- Eiweißkörper, vgl. Proteinverbindungen.
- Ekmanit : von Brunsjö, Anal. 995.
- Electricität : Electrocapillarwirkungen 111; Unters. über das electrolytische Gesetz 115 f.; Demonstration der Fortführung materieller Theilchen durch den Strom 117; electricischer Leitungswiderstand verschiedener Oele 118; Modificationen hydroelectrischer Ketten 118; Amalgamirung der Zinkcylinder 119.
- Electrolyse : Unters. Bourgoin's über die Electrolyse organischer Säuren 381.
- Elementaranalyse, vgl. Analyse.
- Elemente : Brodie's neue chemische Theorie 29.
- Ellagsäure : Bild. aus Granatgerbsäure 486.
- Emanationen : Unters. der auf Santorin sich entwickelnden Gase 1031; Bestandtheile der Flammen des Vulkans von Santorin 1032; der Schlacken des Vesuvkraters 1032.
- Enargit : von Parad, Anal. 976.
- Ergotin : Zus. 766.
- Ernährung : Fütterungsversuche mit Sorghum saccharatum, Mais und Wiesenheu 929.
- Erythrit : zur Darst. 735.
- Essig : Gew. aus Zuckerrüben 942; Anw. von platinirter Kohle in den Essigbildnern 943.
- Essigsäure : Oxydation durch Uebermangansäure 335; Verh. gegen Jodwasserstoff 345; Electrolyse 384; zur Darst. 390; zur volumetrischen Best. 862; Vork. im Torfwasser 944.
- Essigsäure-Anhydrid : Verb. mit Salicylwasserstoff 431.
- Essigsäure-Cumarin, vgl. Cumarin.
- Essigsäure-Cumarsäure, vgl. Cumarsäure.
- Essigs. Aethyl : Producte der Einw. von Natrium und Jodisopropyl 394.
- Essigs. Aescigenin : Bild. 751.
- Essigs. Benzol, zweifach : Bild. aus Bittermandelöl 415.
- Essigs. Blausäure : Bild. und Zers. 354.
- Essigs. Natron : Verh. der übersättigten Lösung 390.
- Essigs. Nitrodracethyl 672.
- Essigs. Oxyulfobenzid 636.
- Essigs. Parachlorbenzyl 669.
- Essigs. Parachlordibenzyl 670.
- Essigs. Paradichlorbenzyl 661.
- Essigs. Paranitrobenzyl 668.
- Essigs. Phenyl : Zers. mit Schwefelkalium 392.
- Essigs. Pseudobutyl (essigs. Trimethylcarbinyl) : Bild. 576.
- Essigs. Thalliumoxydul 281.
- Essigs. Toluylen 675.
- Essigs. Trimethylcarbinyl, vgl. essigs. Pseudobutyl.
- Essigs. Valerylen, einfach : Bild. 584.
- Essigs. Valerylen, zweifach : Bild. 584; Eigensch. 585.
- Ettidin 511.
- Eudiometer, vgl. Apparate.
- Eukairit : von Skrikerum, Anal. 977.
- Euthiochronsäure (Dioxychinondisulfosäure) : Const. 656.

- Euthiochroa. Baryt 657.
 „ Kali 657.
 „ Natron 657.
 „ Silber 657.
- Fahlers : von Little Rock (Tetrahedrit) 975; von Wermund 975; von der Insel Man (Polytelit) 976.
- Farbstoffe : zur spectralanalytischen Unters. 825; Erk. von Farbstoffen im Wein 876; über Bronzefarben und Bronzefarben-Industrie 967; Darst. farbiger Metallblättchen und irisirender Membranen 967.
- Färberei : Anw. von Chromoxydsalzen zum Fixiren von Farben u. s. w. 955; zur Darst. von Krappfarben 955; von Krappextract 958; über Farben mit krystallisirtem und sublimirtem Alizarin 959; Anw. von oxydirtem Oel beim Türkischrothfärben 959; Schwarzfärben von Wolle mit Anilin 965; Schwarzfärben von Seide und Kupfergrün für Zeugdruck 966.
- Feldspath : von Karlsbad 988; verwandtes Mineral aus dem Berner Oberland 988; zur Krystallf. 989; Verb. gegen Wasser in höherer Temperatur 1011; Kalknatronfeldspath aus dem Diorit des Kyffhäuser Gebirgs 1014; Quarzfeldspathgesteine von der Insel Pargas 1017; Feldspathe aus den ungarisch-siebenbürgischen Erup-tivgesteinen 1018; von Ditro, Anal. 1028.
- Fermente : Wirkung der vibrirenden Körperchen der Seidenraupe als Ferment 743.
- Ferridecyanalkaliumnatrium 371.
- Ferrocyanalkalium : Verb. gegen Eisen-chlorid 371; volumetrische Best. 362.
- Ferrocyanalkaliumammonium 370.
- Ferrocyanalkaliumnatrium 370.
- Ferrocyanwasserstoffs. Triamidophenol 625.
- Fett : Zus. verschiedener thierischer Fette 817; über Gewinnung fetter Säuren bei der Verseifung durch Schwefelsäure 944.
- Feuerstein : von der Insel Rügen, Anal. 978.
- Filixroth : Bild., Zus. und Spaltungs-producte 484.
- Filixgerbsäure : Darst. und Verb. 484.
- Filixsäure : Zus. und Spaltungsproducte 484.
- Filtriren, vgl. Apparate.
- Firnisse : Darst. von Bernstein-, Copal-firnis u. s. w. 968.
- Fischgalle, vgl. Galle.
- Flamme : Temperatur der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs 39 f.; Spectrum der Bessemerflamme 105; über die Ursache des Leuchtens der Flamme 127.
- Fleisch und Fleischflüssigkeit : Besie-hungen zwischen Kreatin, Kreatinin und Harnstoff im Thierkörper 791; Best. des Gehalts an Sarkin und Xan-thin 879; Conserviren von Fleisch u. s. w. 930; Fleischextract und Fleischzwieback 981.
- Fleischmilchsäure, vgl. Sarkolactinsäure.
- Flüssigkeiten des thierischen Körpers : Anal. einer Pemphigusblasen-Flüssig-keit 820; der Speichelflüssigkeit von Dolium galea 821.
- Flüssigkeiten, tropfbare : Molecularbe-wegung derselben 11; Sedimentär- und Capillaritätserscheinungen 13; Adhäsion an einander 14; Aenderung des Volums und der Wärmecapacität mit der Temperatur 52, 55; Verhin-derung des Stoßens 63; Beziehung des Siedep. zum Moleculargewicht 63 f.; Temperaturänderungen beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten 69.
- Fluor : Darst. und Eigensch. nach Prat 175; zur Best. 255.
- Fluorantimon, SbFl₃ : Verb. 255.
- Fluorantimon-Fluorammonium 256.
- Fluorantimon-Fluorkalium : Krystallf. und Zus. verschiedener Salze 256.
- Fluorantimon-Fluornatrium 256.
- Fluorarsen, AsFl₃ : Verb. 258.
- Fluorarsen-Fluorkalium : Zus. und Kry-stallf. verschiedener Salze 254.
- Fluoren 593.
- Fluorescenz : negative 103; Fluorescenz von Pflanzenstoffen 104.
- Fluormangan-Fluorkalium 251.
- Fluormanganige Säure 251.
- Fluoroxymanganige Säure : Bild. und Verb. 252.
- Fluorsilicium-Fluorkupfer : Zus. und Eigensch. 299.
- Fluorsilicium-Fluorrubidium : Zus. und Eigensch. 186.
- Fluorsilicium-Fluorverbindungen : Best. des Wassergehalts 884.

Fluorspath : Fluorescens 104.

Fluorwasser, vgl. Wasser, natürlich vorkommendes.

Formeln : Bedeutung der Molecularformeln 29.

Formylnitrile 867.

Franklinit : Zua. 979.

Früchte : Zucker- und Säuregehalt verschiedener Früchte 764 f.; über die Gährungsproducte zuckeriger Fruchtsäfte 938.

Fuchsin : zur Darst. 961; Gew. von Farbstoffen aus den Rückständen 965.

Furfurinsäurealkohol : Bild. 586.

Fusokobaltsalze (Kobaltitetraminoxysalze) : Const. 295.

Gabbro : Unters. über die Gabbroformation von Neurode 1026.

Gadolinit : Krystallf. 986.

Gährung : Einfluss des Phenols auf Gährungsprocesses 742; Gallussäuregährung 746; Einfluss von Magensaft auf Gährungserscheinungen 795.

Galle : Vork. von Essigsäure und Propionsäure in der Ochsengalle 811; Bestandtheile der Galle des Hornfisches 812; zur Nachweisung 880.

Gallenconcretionen, vgl. Concretionen.

Gallussäure : Verh. gegen salpeters. Silber 446 f.; Basicität 448; Einw. von Brom 448; Bild. aus Gerbsäure durch Pilze 746.

Galluss. Baryt 448.

Galvanoplastik : Bericht über deren Fortschritte 899.

Gartenmelde, vgl. *Atriplex hortensis*.

Gase : Best. des spec. Gew. 33; relatives Volum der Gasmoleculen 37; über den Begriff des spec. Gew. von Gasen 54; über die Absorption durch Kohle 88; durch Metalle 89; durch Wasser 90; übersättigte Lösungen von Gasen 91 f.

Gasofen, vgl. Apparate.

Gaultherias. Natron, vgl. natriumsalicyls. Methyl.

Gehirn : Bestandtheile nach H. Köhler 809; krystallisirte Substanz desselben 810.

Gelbholz, vgl. *Morus tinctoria*.

Gerberei : neues Verfahren 954.

Gerbsäure : der Eichenrinde 488; Zers. durch Pilze 746; Bestimmungsmethoden der Gerbsäure 863.

Gerbsäuren : Beziehung zu den Glucosiden u. s. w. 754.

Gesteine : Einw. des Wassers auf Silicate bei höherer Temperatur 1011; Unters. der Diorite und Granite des Kyffhäuser Gebirgs 1018; der Gebirgsarten der Insel Hochland 1015; der Insel Pargas 1017; ungarisch-siebenbürgische Eruptivgesteine 1018; Plagioklasgesteine 1021; Gesteine der Lunzenauer Schieferhalbinsel 1023; Schiefer des Etalithals 1024; Anmesite des unteren Mainthals 1024; Unters. über die Gabbroformation von Neurode 1026; Anal. böhmischer und ungarischer Diabase 1027; verschiedener Teschenite 1028; über Verwitterung des Granite 1029; Bild. diluvialer Eisensteine 1030.

Gewebe, thierisches : Zua. des Fettgewebes 817.

Gewicht, spezifisches : Best. bei festen und flüssigen Körpern 80; bei Dämpfen 81, 83; über den Begriff des sp. G. bei Gasen 54.

Gewichte, vgl. Apparate.

Gillingit : Zua. 989.

GINSTER : Verarbeitung der Faser zu Geweben 958.

Glas : Färbung des Glases im Licht 108; Satz für widerstandsfähiges Natronkalkglas 920; über die gelbe Färbung des Thalliumglases 921; Einfluss von Thonerde und Magnesia auf die Eigenschaften des Glases 921; optische Eigenschaften von Natronkalkglas 922; über die Ursachen der Entglasung 924; über die Aenderung der Farbe des Glases im Licht 924; zur Darst. von Hämatinon 925; über Mattätzen des Glases und Bezeichnung von Glasgefäßen 925; Vorschriften zur Darstellung von Silberspiegeln 926.

Glaukodot : von Hakanabö, Anal. 974 f.

Glaukonit : von Le Havre, Anal. 996.

Glimmer : von Utö und Easton, Anal. 989; über das optische Verh. einiger Glimmerarten 994.

Glimmerschiefer : von der Insel Pargas 1017.

Glucoside : Beziehungen zu Gerbsäuren u. s. w. 754 f.

Glycerin : Krystallisation 573; Verb. mit arseniger Säure 574.

Glycerinphosphorsäure : Vork. 778.

- Glycerinsäure : Bild. 401; Verh. gegen Brom 403.
- Glycogen : als Bestandtheil der Molusken 741.
- Glycolamidsäuren : Const. 428.
- Glycolchlorhydrin, vgl. Aethylenoxychlorid.
- Glycolignose 738.
- Glycoljodhydrin, vgl. Aethylenoxyjodid.
- Gmelinit (Ledererit) : aus Neu-Schottland, Anal. 991.
- Gneufs : von der Insel Pargas 1017; von Göhren und Lützenau, Anal. 1023.
- Gold : zur Extraction der Goldesze 887; Anal. von englischem Gediengen-Gold 972; vgl. Vergoldung.
- Granat : von Zermatt, Anal. 984.
- Granatin : aus Sibirien, Zus. 996.
- Granatgerbsäure : Darst. und Zus. 485.
- Granit : des Kyffhäuser Gebirges, Unters. 1013; Unters. der Granite der Insel Hochland 1016; von der Insel Pargas 1017; Einfluss der Verwitterung 1029.
- Granulit : von der Insel Pargas 1017.
- Graphit : Verh. gegen Jodwasserstoff 851; Anal. verschiedener krystallisirter und amorpher Graphite 971.
- Graphittiegel, vgl. Tiegel unter Apparate.
- Guajacol 685; ob als Methylpyrocatechin zu betrachten 688.
- Guajacokalium 685.
- Guajacon 687.
- Guajakharz : Verh. der Tinctur im Licht 183.
- Guano : Unters. verschiedener Sorten 927; Gehalt an Steinsalz und zweifach-kohlens. Ammoniak 927.
- Gummi : aus Roggensamen 747.
- Gummi Chagual 747 f.
- Gummid 755.
- Gußeisen (Roheisen) : Einfluss des Kalks auf die Hohofenschlacke 889; Anal. von Roheisen aus Rotheisensteinen von Cumberland 889; Gew. des Eisens aus Frischschlacken 890; über Entfernung von Schwefel und Phosphor aus dem Roheisen 890; über die chemischen Vorgänge beim Raffiniren des Eisens nach Bessemer 890; Unters. über den Gehalt an Kohlenstoff 893; Const. des Roheisens 894.
- Gyps : Bild. von Krystallen 1004; vgl. schwefels. Kalk.
- Hämatin : Absorptionsspectrum 804.
- Hämatinom, vgl. bei Glas.
- Hämatoidin : Darst. und Untersch. vom Bilirubin 779 f.
- Hämin : Darst. von krystallisirtem 805.
- Hämoglobin : Darst. von krystallisirtem (Oxyhämoglobin) 799; von amorphem 800; Zus. 800; Darst. von Kohlenoxydhämoglobin 800; Stickoxydhämoglobin und Cyanwasserstoffhämoglobin 801; Verh. gegen Schwefelammonium und Schwefelkalium 802 f.; gegen Cyankalium 803.
- Hafer : Wasserculturversuche mit Hafer 760.
- Harn : über den Gehalt an Kreatin und Kreatinin 792; über das Vork. von Phenol im Harn 818; Bestandtheile des Harns nach dem Genuß von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe 814; Gehalt an Fleischmilchsäure nach der Vergiftung durch Phosphor 815; Verh. gegen unterschweifigs. Natron 815; Alloxangehalt bei Herzkranken 816; Zuckergehalt bei Cholera 816; Harnstoffgehalt bei Bleichsucht 816; Best. des Eiweißgehalts 879; Erk. von Harnsedimenten 883; zur volumetrischen Best. des Harnstoffs und der Harnsäure im Harn 883; Erk. des Bilirubins in icterischem Harn 883.
- Harnsäure : zur volumetrischen Best. 883.
- Harnstoff : Const. 497; condensirte Harnstoffe 498; Gehalt im Harn bei Bleichsucht 816; zur volumetrischen Best. 883; Vork. in der Milch 932.
- Harze : Beziehungen zu Gerbsäuren u. s. w. 754; künstliche Harzbildung 728.
- Haut : Zus. der menschlichen Haut 818.
- Hauynfels, vgl. Ditroit.
- Hefe : organische Base aus Hefe 743; Anthell von Pilzen bei der Hefenbildung 745.
- Helianthus tuberosus (Topinambour) : Gehalt an Levulin 741; Bestandtheile des Safts der Knollen 768.
- Helvetan : von Glarus, Anal. 987.
- Hemipinsäure : Krystallf. und Verh. gegen Salzsäure 520.
- Heptylwasserstoff : Bild. aus Toluol u. s. w. 846; aus Phtalsäure 350.
- Heterogenie (spontane Zeugung) : darauf bezügliche Untersuchungen 743 f.
- Hexabromdinaphtyl 713.
- Hexachlorbenzol : physikal. Eigensch. 86; Identität mit Julin's Chlorkohlen-

- stoff 608; Bild. aus Tri- und Tetra-chlororchinon 651, 653; Bild. aus Chlor-anilsäure 654.
- Hexachlorchinhydron : Bild. 654.
- Hexachlordinaphtyl 713.
- Hexadecylhydrat, $C_{16}H_{34}$: Bild. aus Alizarin 350.
- Hexahen 715.
- Hexamethylenamin : Krystallf. und Verh. 500.
- Hexylen : Bild. und Eigensch. 587.
- Hexoylendi- und -tetrabromid : vgl. Bromhexoylen.
- Hexylen (Caproylen) : Vork. in den Kohlenwasserstoffen des Menhadenöls 606.
- Hexylwasserstoff (Caproylwasserstoff) : Verh. gegen Uebermangansäure 336; Bild. aus Benzol 345; als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 606.
- Hippursäure : zur Best. 429; Bild. aus Benzamid und Chloressigsäure 430; Bild. aus Zimmtsäure und Mandelsäure im Organismus 816.
- Hippure. Eisenoxyd : Zus. 429.
- „ Kalk : Zus. 430.
- Hirschhorn, vegetabilisches 958.
- Hisingerit : Zus. 989.
- Holz : Zers. durch Jodwasserstoff 351; Verwendung zur Papierfabrikation 952; fossiles aus nordischen Ländern, Untera. 1009.
- Holzfaser : zur Best. in Pflanzensubstanzen 871.
- Hopfen : Verh. des wässerigen Auszugs gegen Reductionsmittel 942.
- Hornblende : aus dem Diorit des Kyffhäuser Gebirgs, Anal. 1014; Hornblendegesteine von der Insel Pargas 1017; aus dem Syenit von Ditro, Anal. 1028.
- Hornfisch (Bellone vulgaris) : Bestandtheile der Galle 812.
- Hornhaut, des Auges : Verh. 818.
- Hyalophan : von Wernland, Anal. 982.
- Hydroäthylsalicylamid 435.
- Hydrobenzoin : Identität mit Toluylenalkohol 675.
- Hydrochinon : Bild. aus Orthomonoojodphenol und Nitrophenol 615; Const. 659.
- Hydrochinondisulfosäure : verschiedene Modificationen 658.
- Hydrochinondisulfos. Kali : Bild. 656, 658.
- Hydrochloranilsäure (Dichlortetraoxybenzol) 647; Einw. von Chloracetyl 655; Const. 659.
- Hydrochloranilsäurechlorid 648.
- Hydrocumarsäure, vgl. Melilotsäure.
- Hydroeuthiochronsäure (Tetraoxybenzoldisulfosäure) : Bild. 657.
- Hydroeuthiochrons. Kali 657.
- „ Natron 657.
- Hydrohämatis, vgl. Turgit.
- Hydrokaffeesäure : Bild. und Zus. 481.
- Hydrokaffees. Baryt 482.
- „ Blei 482.
- „ Kalk 482.
- Hydroparacumarsäure : Bild. und Zus. 482.
- Hydroparacumars. Silber 482.
- Hydrotrophit : von Pajsberg, Anal. 995.
- Hydroterephtalsäure : Bild. 477.
- Hydroxylamin : Einw. auf oxala. Aethyl 450.
- Hyoscyamin : Darst. 529.
- Ichthin : Verdaulichkeit 795.
- Ilex paraguayensis (Paraguaythee) : Anal. 770.
- Ilmenit : magnetisches Verh. 120.
- Ilmenium : über dessen Existenz 209.
- Ilmenorutil : Anal. 997.
- Ilmensäuren : bestehen aus Titan- und Niobsäure 210.
- Indig : Verh. gegen Kobaltoxydsalze und Ammoniak 295; Zers. durch Jodwasserstoff 348; Verh. gegen Zinnchlorür und Kupfersalze 729; Darst. von Indigcarmin 959; Wiedergewinnung des Indigs aus damit gefärbten Lumpen 959.
- Indigschwefelsäure : Verh. im Organismus 808.
- Indium : Vork. und Gew. 260; Darst. des Metalls 261; Eigensch. 262; Atomgew. 263.
- Indiumoxyd, InO : 264.
- Indiumoxydhydrat 264.
- Indiumoxydsalze : Verh. gegen Reagentien 265.
- Indiumsuboxyd, In₂O 264.
- Iridium : Darst. von reinem 316.
- Isäthionsäure : Bild. und Verh. gegen rauchende Schwefelsäure 558.
- Isäthionsäureanhydrid 559.
- Isanidin, vgl. Isoamidomethylphenol.
- Isoamidomethylphenol (Isanidin) 620.
- Isocumol : als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607.

- Isodulcitsäure** : Darst. und Zus. 475.
Isodulcits. Baryt 476.
 " Blei 476.
 " Cadmium 476.
 " Kalk 476.
Isohexylamin : wahrscheinliche Bild. 498.
Isolin 511.
Isomerie : über das Wesen der Isomerie 121.
Isonitranisol, vgl. Isonitromethylphenol.
Isonitromethylphenol (Isonitranisol) 619.
Isonitrophenol (Orthonitrophenol) : Umwandl. in Hydrochinon 615.
Isooxybuttersäure : Identität mit Acetonsäure und Dimethoxalsäure 459.
Isophthalsäure 698.
Isopropacetone 895.
Isopropacetonekohlen. Aethyl 395.
Isopropessigsäure 896.
Isopropessigs. Aethyl 396.
 " Silber 896.
Isopropyl : Const. 568.
Isopropylalkohol : Bild. aus Dichlorhydrin 574.
Isopropyljodid, vgl. Jodisopropyl.
Isoxylol : Bild. und Verh. 697.
Itacolumit (Articulit) : vom Saraw Mount, N.-Carolina, Unters. 978.
Itaconsäure : Darst. und Einw. von unterchloriger Säure 468.
Itamalsäure : Bild. und Verh. 471.
Itamals. Aethyl 478.
 " Ammoniak 478.
 " Blei 478.
 " Natron 472.
 " Kalk 478.
 " Kupfer 478.
 " Silber 478.
Itamonobrombrenzweinsäure : Bild. 472 ; Umwandl. in Itamalsäure 471.
Itaweinsäure : Bild. 468 f.
Itaweins. Baryt 470.
 " Blei 470.
 " Kalk 469.
 " Silber 470.
Jamesonit : von Pribram, Zus. 978.
Jod : Atomgew. 19 ; Refractionsäquivalent 100 ; Verh. gegen Orcin, Resorcin und Phloroglucin 161 ; Darst. von reinem 159 ; über Entfärbung der blauen Jodstärke 838 ; Erk. neben Brom 838 ; Best. in organischer Verb. 857 ; Gew. 900.
Jodäthyl : Brechungsindex 100 ; Zers. durch Jodwasserstoffsäure, PCl_5 und Zink 543.
Jodallyl : Verh. gegen Jodwasserstoff 844.
Jodammonium : Verh. gegen Salzsäure 174.
Jodamyl : Brechungsindex 100 ; Zers. durch alkoholische Kalilauge 580.
Jodblei : Ausdehnung 45 ; Verh. gegen Salzsäure 174 ; aus der Wüste Atakama, Anal. 1008.
Jodbromisonitrophenol 617.
Jodbromisonitrophenolkalium 617.
Jodbromnitrophenol 617.
Jodeadmium : Ausdehnung 45.
Jodeadmiumkalium : Anw. zur Erk. organischer Basen 866.
Jodecyanin, vgl. Chinolinjodecyanin.
Joddinitrophenol 617.
Joddinitrophenolkalium 618.
Jodisonitrophenol (Jodorthonitrophenol) 616.
Jodisonitrophenolkalium 616.
Jodisonitrophenolnatrium 616.
Jodisopropyl (Isopropyljodid) : Einw. von Natrium 566 ; Bild. aus Chlorallyl 570.
Jodkalium : Ausdehnung 45 ; Brechungsvermögen der Lösung 97, 98.
Jodmethyl : Brechungsindex 100 ; Einw. auf Schwefelamyläthyl 541 ; Zers. durch Jodwasserstoffsäure 543.
Jodnaphtalin : Bild. 716.
Jodnitrophenol : Darst. verschiedener Formen 616.
Jodorthonitrophenol, vgl. Jodisonitrophenol.
Jodphenol, vgl. Monojodphenol.
Jodpropionsäure : verschiedene Modificationen 401.
Jodpseudobutyl, tertiäres (Trimethylcarbinyljodür) : Bild. 575.
Jodquecksilber, HgJ : Ausdehnung 45.
Jodquecksilber, Hg_2J : Verh. gegen Salzsäure 174 ; zur Darst. 305.
Jodquecksilber-Schwefelcyanalkalium 377.
Jodsäure : Darst. reiner 162.
Jods. Ammoniak : Bild. 161.
Jodsilber : Ausdehnung 44 ; Verh. gegen Salzsäure 174.
Jodtetramercurammonium : Bild. 308.
Jodtetramethylammonium : Krystallf. 491.
Jodtitan, TiJ_4 : Bild. und Eigensch. 207.
Jodtoluol, vgl. Monojodtoluol.

- Jodtrimethylphenylammonium 502.
 Jodwasserstoff : Zers. durch Wasserstoffhyperoxyd 25; Darst. der wässrigen Säure 170; Verh. in hoher Temperatur und gegen verschiedene Substanzen 171 f.; Verh. gegen Stickoxyd 177; als Reduktionsmittel organischer Verb. 842.
 Jodwasserstoffs. Aethylanilin : Krystallf. 491.
 Jodwasserstoffs. Amidomonooxysulfobenzid 687.
 Jodwasserstoffs. Dibenzylamin 510.
 Jodwasserstoffs. Methylallyl 573.
- Kämmererit : optisches Verh. der Krystalle 998.
 Kaffee : Erk. der Verfälschungen 932.
 Kaffeegerbstoffe : Zers. durch Kalihydrat 478; Zus. 480.
 Kaffeesäure : Darst. und Verh. 478, 480; Umwandl. in Hydrokaffeesäure 481.
 Kaffees. Baryt 479.
 " Caffein 479.
 " Kalk 479.
 " Strontian 479.
 Kakoxen : Vork. in HrbeK 1000.
 Kali : Best. in den Salzen organischer Säuren, namentlich im Weinstein 842; im Rohrzucker 843; in den Stäfsfurter Abraumsalzen 843.
 Kalihydrat : Zus. und Krystallf. 186.
 Kalium : Lichtentwicklung bei der langsamen Oxydation 126.
 Kaliumäthylenplatinchlorür : Zus. 561 f.
 Kaliumamylenplatinchlorür 561.
 Kaliumarsenoxyfluorid 254.
 Kalium-Molybdänoxyfluorid : Zus. und Krystallf. 235.
 Kaliumpropylenplatinchlorür 561.
 Kaliumsulfhydrat, vgl. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.
 Kalk : Trennung von Magnesia 844.
 Kalkspath : von Merligen, Anal. 1005; Krystallf. 1005.
 Kalkstein : von Kirkaldy, Anal. 1006.
 Kaolinit : von Summit Hill, Pennsylvanien 991.
 Kartoffeln : Verarbeitung zu einer plastischen Masse (vegetabilischer Meerschäum) 953.
 Kascholong, vgl. Pseudomorphosen.
 Kesselstein : Zus. 192.
 Kiesellessigsäureanhydrid 993.
 Kieselfluorverbindungen, vgl. Fluorsiliciumverbindungen.
- Kieselsäure : krystallinische Beschaffenheit des Kiesel skeletts der Phosphorsalzperlen 10; Verh. gegen schmelzende Phosphorsäure 145; Unters. verschiedener Modificationen und Const. der Salze nach Frey 202.
 Kiesels. Aethyl : Einw. von Arsen-, Wolfram- und antimoniger Säure 551 f.
 Kiesels. Salze : über Assimilation kiesels. Alkalien 794.
 Kirschen : Gehalt an einer zuckerartigen Substanz 742; Bestandtheile des Marks vor und nach der Gährung 989.
 Kitt : aus basischem Chlorzink 916.
 Klinochlor : Zus. 993.
 Knochen : Lecithingehalt der Knochen 778; Unters. gesunder und kranker Knochen 879; industrielle Destillation 903.
 Knochenkohle : über Steigerung des Entfärbungsvermögens und Entgypung 937; Unters. verschiedener Sorten 938; über das Absorptionsvermögen für lösliche Substanzen 938.
 Kobalt : Atomgew. 289 f.; zur Nachweisung und Best. 849 f.; Verh. von Kobaltsalzen gegen Ferridcyankalium 850.
 Kobaltaminverbindungen : Bild. 294.
 Kobaltoxyd : Verh. beim Glühen 294.
 Kobaltoxydhydrat : Bild. verschiedener 293.
 Kobaltihexaminchlorid, vgl. Chlorluteokobalt.
 Kobaltipentaminoxid, vgl. Roseokobaltoxyd.
 Kobaltitetraminoxidsalze, vgl. Fusco-kobaltsalze.
 Kobalt-Molybdänoxyfluorid 236.
 Kochsalz, vgl. Chlornatrium.
 Kohle : Absorption von Dämpfen 87; von Gasen 88; Oxydationen mittelst des in der Kohle condensirten Sauerstoffs 126; Verh. gegen Jodwasserstoff 351; Darst. von poröser absorbirender Kohle 900.
 Kohlenoxyd : Molecularvolum 38; Temperatur der Flamme 89 ff.; Absorption durch Baryumalkoholat 388.
 Kohlenoxydhämoglobin, vgl. Hämoglobin.
 Kohlenoxysulfid, GOS : Darst. und Eigensch. 155.
 Kohlensäure : Molecularvolum 38; Absorption durch Wasser 90 f.; über Absorption der Kohlensäure durch

- wasserfreie Alkalien und alkalische Erden 135; Gehalt in der Luft Brasiliens 183; volumetrische Best. in den Sationsgasen des Rübensafts 835; Gehalt der Luft geschlossener Räume bei künstlicher Beleuchtung 950 f.
- Kohlens. Ammoniak : Anw. zum Waschen der Wolle 954.
- Kohlens. Ammoniak, zweifach : Vork. im Guano 927.
- Kohlens. Baryt : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 135.
- Kohlens. Bleioxyd : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 186.
- Kohlens. Eisenoxydul : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 186.
- Kohlens. Kali : Lösl. in Glycerin 191.
- Kohlens. Kalk : Dissociation 85; Bild. von krystallisirtem in einem Dampfkessel 191.
- Kohlens. Kobaltoxydul : Zus. und Verh. des künstlichen, basischen 293.
- Kohlens. Kupferoxyd : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 186.
- Kohlens. Magnesia : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 186.
- Kohlens. Manganoxydul : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 186.
- Kohlens. Natron : Brechungsvermögen der Lösung 97; als Auswitterung aus Cement 917; Gewinnung aus der Strohpapierlange 953.
- Kohlens. Salze : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 135.
- Kohlens. Thalliumoxydul 279.
- Kohlens. Zinkoxyd : Lösl. in kohlen-säurehaltigem Wasser unter Druck 186; in kohlens. Natron 847.
- Kohlensaequisulfid : Bild. 157.
- Kohlenstoff : Allotropie 28; Refractions-äquivalent 100.
- Kohlenwasserstoffe : über die Siedep. homologer Kohlenwasserstoffe 65; Oxydation durch Uebermangansäure 835; Verh. gegen Jodwasserstoff 344; isomere, der Acetylenreihe parallele Kohlenwasserstoffe 586; Berthelot's Theorie der Const. der aromatischen Kohlenwasserstoffe 590; Unters. von Berthelot über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers 591 f.; Vermögen den Indigo zu entfärben 600; über feste Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers 600; Verb. mit Pikrinsäure 604; Kohlenwasserstoffe des Rangoon-Petroleums 605; des Menhadenöls 606; Nomenclatur 715.
- Krapp : E. Kopp's Verfahren der Extraction des Krapps 955.
- Kreosol 685.
- Kreosolkalium 685.
- Kreoson 687.
- Kreosot (Buchenholztheerkreosot) : Unters. 683, 689; Untersch. vom Phenol 684.
- Kreosotnatron : Anw. zur Darst. von Leuchtgas 948.
- Kresol : Eigenschaften 682.
- Kryolith : Krystallf. 1008.
- Kryophyllit : von Rockport, Anal. 984 f.
- Krystallkunde : Unters. über Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle 1; über Gruppierung der Mole-cule in den Krystallen 2; über die Bedeutung der Krystallflächennumrisse und ihre Beziehungen zu den Symmetrieverhältnissen der Krystallsysteme 2; über die physikalischen Eigenschaften der Krystalle 2; Verwitterungserscheinungen bei triklinometrischen Krystallen (schwefels. Kupferoxyd) 2; krystallographisch-optische Unters. an isomorphen und homologen Verbb. 3; Zusammenhang zwischen der Fortpflanzung des Lichts in der Materie und der Molecularstructur 4; Zusammenhang zwischen der Krystallf. und der chemischen Const. 4; künstliche Darst. krystallisirter Mineralien 5; in Löhrohrperlen 7 f.; optisch-krystallographische Unters. verschiedener Salze 102; Bild. krystallisirter Körper durch Electrocapillarkwirkung 114.
- Kubaholz, vgl. Morus tinctoria.
- Kupfer : Best. und Trennung mittelst des electrischen Stroms 850; mittelst unterphosphorig. Salze 851; colorimetrische und volumetrische Best. 852; Verarbeitung kiesiger und kalkiger Kupfererze 888; zur galvanischen Fällung des Kupfers aus Cementwässern 888.
- Kupfergrün : für Zeugdruck 966.
- Kupferhypersulfidammonium, vgl. Schwefelkupfer-Schwefelammonium.
- Kupferoxychlorid : Zus. von gefällttem und krystallinischem 804.

- Kupferoxydhydrat : Verh. gegen schwefels. Eisenoxydul 301.
 Kupferoxydsalze : Verh. gegen schwefels. Eisenoxydul 301.
 Kupferoxydul : Best. im Rothkupfererz u. s. w. 852.
 Kuphanilin 960.
- Lackmus : Verh. der Tinctur gegen Zinnchlorür und Kupfersalze 729.
 Lamprophan : von Långbanshytta, Anal. 1004.
 Lauro 701.
 Lauroxylylsäure 701.
 Lauroxylyls. Baryt 702.
 Silber 702.
- Laurylen : als Bestandtheil des Rangoon-Petroleums 606; des Menhadenöls 607.
 Lavendelölharz 729.
 Lecithin : Vork. 775, 778.
 Ledererit, vgl. Gmelinit.
- Legirungen : Magnesiumlegirungen mit verschiedenen Metallen 196; Thalliumlegirungen mit Arsen, Antimon, Kalium, Natrium, Zink, Cadmium, Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Aluminium und Magnesium 277 f.; Darst. pulveriger Legirungen 886; Darst. von Thallium- und Magnesiumlegirungen 896; von Aluminiumbronze 896; Zus. antiker Bronze des böhmischen Museums 896; Anal. einer altamerikanischen Gold-Silber-Kupferlegirung 897.
 Lepiden : Darst. und Verh. 416.
 Lepidomelan : von Rockport, Anal. 984 f.
 Leuchtgas : zur Best. des Leuchtwerths 877; Gewinnung aus Petroleumrückständen 947; Zus. des so erhaltenen Leuchtgases 948; Gewinnung aus sogenanntem Kreosotnatron 948; aus Weintrestern 949; über die Entschwefelung durch Eisenoxyd und Revivification der Laming'schen Mischung 949; technische Anal. des Leuchtgases 949; Einfluss der künstlichen Beleuchtung auf die Luft geschlossener Räume 950.
- Leuchtmaterialien, vgl. Beleuchtungsstoffe.
- Leucin : Bild. und Darst. mittelst Pancreassaft 794.
 Leucinsäure : Nichtidentität mit Dikthoxalsäure 454.
 Leukopyrit (Arseneisen) : von Pribram, Anal. 973.
- Levulin 741.
- Licht : Beziehung zwischen Zus., Dichte und Brechungsvermögen von Salzlösungen 96; über die Beziehung zwischen Zus. und Drehungsvermögen organischer Körper 101; Lamellarpolarisation des Alauns 102; Phosphoreszenzlicht der Flußspathe 104; chemische Intensität des Tageslichts 108; Färbung des Glases im Licht 108; Messung der Einwirkung des Lichts durch Berlinerblau 109; mechanische Theorie der photochemischen Action 109; Lichtentwicklung bei langsamer Oxydation 126; Einfluss auf den Gasumtausch bei Pflanzen 757 f.
- Lignose 738.
- Lingula ovalis : Zus. der Schale 822.
- Liquometer, vgl. Apparate.
- Löllingit (Arseneisen) : von Hüttenberg 973.
- Lösungen : übersättigte Lösungen von Gasen 92; Theorie der Lösungen 92 f.; von Gasen 93; von Flüssigkeiten und festen Körpern 94; Wärme- und Siedepunktverhältnisse von Lösungen 95; Diffusion von Lösungen 95; Beziehung zwischen Zus., spec. Gew. und Brechung von Salzlösungen 96.
- Lucimeter, vgl. Apparate.
- Luft, atmosphärische, vgl. Atmosphäre.
- Luftthermometer, vgl. Apparate.
- Lupine : über die Keimung der Lupine 761; Aschenbestandtheile 762.
- Luteokobaltchlorid, vgl. Chlorluteokobalt.
- Lutidin-Platinchlorid : Krystallf. 490.
- Luzerne : Verwendung der Wurzel zur Papierfabrikation 952.
- Magensaft : Einfluss auf Gährungerscheinungen 795.
- Magnesia : Trennung vom Kalk 844; Verwendung für hydraulischen Cement 916; Einfluss auf die Eigenschaften des Glases 921.
- Magnesium : Verh. gegen Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w. 194; Verh. gegen übermangans. Kali 250.
- Magnesiumlegirungen, vgl. Legirungen.
- Magneteisen : von Pregratten, Anal. 979; aus dem Diorit des Kyffhäuser Gebirgs, Anal. 1014.
- Magnetismus : Demonstration des Diamagnetismus des Sauerstoffs 119;

- Magnetismus von Eisenglanz und Ilmenit** 119 f.
- Mais** : Zus. des fetten Oels 765.
- Malakon**, vgl. **Cyrtolit**.
- Malakolith** : von Gefrees, Anal. 983.
- Malonsäure** : Bild. aus Allylen 335; aus Propylen 336.
- Malz** : Zus. von käuflichem Malzextract 932.
- Mangan** : Nachweisung in festen Körpern und in Lösungen 845; Best. als pyrophosphors. Salz 846.
- Mangancyanverbindungen**, vgl. **Cyanmangan-Verbindungen**.
- Manganepidot** (Piemontit) : von Jakobsberg, Anal. 983.
- Manganhornblende**, vgl. **Richterit**.
- Manganhyperoxyd** : Regenerierung aus Manganlösungen 911.
- Mannide** 755.
- Maracibobalsam** : Bestandtheile 727.
- Maranhambalsam** : optisches Verh. 727.
- Margarit** : optisches Verh. 994.
- Margarylen** : als Bestandtheil des Rangoon-Petroleums 606; der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607.
- Markasit**, vgl. **Pseudomorphosen**.
- Maulbeerblätter** : Beziehungen der Zus. zur Seidenraupenkrankheit 796 f.
- Mauvanilin** : Bild. und Verh. 507; Darst. als Farbstoff 962.
- Meconin** : Verh. gegen Säuren 519.
- Meerschäum**, vegetabilischer 953.
- Meerwasser**, vgl. **Wasser**, natürlich vorkommendes.
- Melaconit** : von Cornwall, Krystallf. 979.
- Melasse**, vgl. **Zucker**.
- Melilotsäure** (Hydrocumaronsäure) : Darst. und Verh. 439 f.; Bild. aus Cumarin 443.
- Melilotsäureamid** 443.
- Melilotsäureanhydrid** 440.
- Melilotsäure** Aethyl 442.
- „ Baryt 441.
- „ Blei 442.
- „ Kali 441.
- „ Kalk 441.
- „ Kupfer 442.
- „ Magnesia 441.
- „ Silber 442.
- „ Zink 442.
- Meneghinit** : von der Grube Bottino in Toskana, Krystallf. und Zus. 974.
- Menhadenöl** : Kohlenwasserstoffe aus der Kalkseife 606.
- Mercaptan**, vgl. **Aethylmercaptan**.
- Mergel** : dolomitreicher von Walden 1030.
- Mesidin**, vgl. **Amidomesitylen** 703.
- Mesitylen** : Const. und Darst. 702; Substitutionsprodukte 703.
- Mesitylenoxyd** : Einw. von Schwefelsäure 708.
- Mesitylensäure** : Umwandl. in Isoxytol 697.
- Mesitylensäureamid** 706.
- Mesitylensäure** Aethyl 705.
- „ Magnesia 705.
- „ Mangan 705.
- „ Nickel 705.
- „ Zink 705.
- Mesitylensäureschwefelsäurechlorid** 706.
- Mesitylenschweflige Säure** 707.
- Mesitylenschwefligsäureamid** 707.
- Mesitylenschweflige Baryt** 707.
- „ Silber 707.
- Metacopaivasäure** 727.
- Metakiselsäure** 202.
- Metalle** : Reduction durch Electrocapillarwirkung 111; Verfahren zum Rösten schwefelhaltiger Erze 886; Darst. pulveriger Metalle 886; Verailberung, Vergoldung und Amalgamirung von Metallen 898.
- Metamonojodphenol**, vgl. **Monojodphenol**.
- Metaphosphorsäure** : Bild. 140.
- Metatitansäurehydrat** 203.
- Metawolframsäure** : Darst. 220.
- „ Natron 223.
- Metazinnsäure** (b Zinnsäure) : Verh. 267; Best. 270.
- Metazinnsäure** : Natron : Zus. 267.
- Meteorsteine und Meteoreisen** : Allgemeines : Anatomie der Meteorite 1044; Wasserstoffgehalt des Meteoreisens von Lenarto 1045; über das Vork. von Kohlenstoff in den Meteorsteinen 1046; Classification der Meteorite und Tageszeiten von Meteoritenfällen 1047.
- Ueber einzelne Meteorsteine und Meteoreisen* : Bachmut (Südrussland), Anal. 1048; Bear Creek (Colorado), Anal. 1050; Bonansa (Mexico), Anal. 1050; Caille (Alpes-Maritimes) 1047; Capland, Anal. 1050; Charcas (Mexico) 1047; Honolulu (Sandwichsinseln), Anal. 1048; Knyahinya (Ungarn) 1047; Lixna (bei Dünaburg), Anal. 1049; Nerft (Kurland), Anal. 1047; Prambanan (Java), Anal. 1049; Simonod (Dep. de l'Ain), Nachrichten 1047; Tadjera (Algerien), Nachrichten 1047.

- Methanilblviolett, vgl. Anilinviolett.
 Methoxybenzoesäure : Bild. 414.
 Methoxybenzoës. Aethyl : Bild. 414.
 „ Kalk 414.
 „ Silber 414.
 Methoxychloräther 546.
 Methylaceton : Bild. aus Aethomethoxal-
 säure und Eigenschaften 456.
 Methyläther : Molecularvolum 38.
 Methyläthylaceton : Identität bei ver-
 schiedener Bild. 399.
 Methylaldehyd : Darst. 388.
 Methylallyl : Darst. und Verh. 572.
 Methylamin : Verh. gegen Jodwasser-
 stoff 347.
 Methylamylaceton : Identität bei ver-
 schiedener Bild. 399.
 Methylanilin : Zers. durch Jodwasser-
 stoff 347.
 Methylbenzacetol 571.
 Methylbromsalicylwasserstoff 434.
 Methylbrucinpentajodür 527.
 Methylbrucintrijodür 527.
 Methylchloracetol : Umwandl. in Pro-
 pylen 569.
 Methylendisulfid 708.
 Methylensulfhydrat 707.
 Methylensulfhydrat-Quecksilber 708.
 Methylensulfhydrat-Silber 708.
 Methylhypogallussäure 520.
 Methyljodchloracetol : Bild. 571.
 Methylkresoläther : Bild. 682.
 Methylnormeconsäure : Zus. und Kry-
 stallf. 519.
 Methylnormarcotin : Bild. 520.
 Methylnoropiansäure 519.
 Methylorcin 737.
 Methoxybenzoesäure, vgl. Methoxy-
 benzoësäure.
 Methylparaoxybenzoesäure, vgl. Anis-
 säure.
 Methylpyrocatechin, vgl. Guajacon.
 Methylsalicylsäure : Bild. 431.
 Methylsalicylwasserstoff : Darst. 434.
 Methylstrychnintriiodür 526.
 Methyltoluol (Dimethylbenzol) : Nicht-
 identität mit Xylol 693.
 Methylwasserstoff : Verb. mit Essig-
 säureanhydrid 432.
 Miascit : von Ditropatak, Anal. 1027.
 Milch : Zus. von Kuh-, Hunde-, Ziegen-
 und Frauenmilch 810; Methoden der
 Milchprüfung 882; Buttergehalt der
 Kuhmilch 931; Harnstoffgehalt 932;
 Unters. über Milchwirtschaft 932.
 Milchsäure : Oxydation durch Ueber-
 manganensäure 338; beschränkte Oxy-
 dation durch Chromsäure 339; Bild.
 aus Cyanwasserstoff-Aldehyd 357;
 Verh. gegen Brom 402; Vork. in
 osteomalacischen Knochen 819.
 Milchzucker : Einw. von Wasser bei 160°
 741.
 Mineralien : künstliche Neubildung kry-
 stallisierter 5; in Phosphorsalz- und
 Boraxperlen 7 f.; zur Nomenclatur
 968; Classification der Silicate 968;
 alkalische Reaction unlöslicher Mine-
 ralien 970.
 Mineralwasser, vgl. Wasser, natürlich
 vorkommendes.
 Mirabellen : Bestandtheile des Marks vor
 und nach der Gährung 389.
 Molecularbewegung : bei Flüssigkeiten
 11; mit Sedimentärerscheinungen 13.
 Molecularformeln, vgl. Formeln.
 Molecularkräfte : über die Art der Wir-
 kung 11.
 Moleculartheorie : Beiträge zur 11.
 Molecularvolum : von Gasen 37.
 Mollusken : Gehalt der Speicheldrüsen
 an Schwefelsäure 820.
 Molybdän : Nachweisung 852.
 Molybdänoxyd, MoO_3 : Darst. von kry-
 stallisirtem 237.
 Molybdänoxyfluoride : Bild. 234; Zus. 236.
 Molybdänsäure : Darst. aus Gelbbleiern
 225; zur Best. 226; Const. 233.
 Molybdäns. Ammoniak 238.
 „ Ammoniak-Magnesia 232.
 „ Baryt 231.
 „ Kali 226, 227, 229, 231.
 „ Kali-Magnesia 232.
 „ Kalk 229, 230, 231.
 „ Kobalt 229.
 „ Kupfer 229.
 „ Lithion 234.
 „ Magnesia 227, 228, 229, 231,
 234.
 Molybdäns. Magnesia-chroma. Kali 233.
 „ Natron : verschiedene Salze
 227, 228, 229, 230, 231.
 Molybdäns. Natron-Kali 232.
 „ Rubidiumoxyd 232.
 „ Salze : Const. 233.
 „ Thalliumoxydul 234.
 „ Zink 229, 230.
 Monoamidomethylphenol (Anisidin) :
 Bild. 620.
 Monobromacenaphten 596.
 Monobromäthylbromür (Aethylidenbro-
 mür) : Bild. aus Monobromäthylen 570.

- Monobromäthylen (Bromvinyl) :** Verh. gegen essigs. Quecksilberoxyd 562, 563; gegen unterchlorige Säure 563; Verb. mit Bromwasserstoff 570; Verh. gegen Zinkäthyl 581.
Monobromamylen : Verh. gegen essigs. Quecksilberoxyd 562.
Monobromcaffein 618.
Monobromceten : Bild. 588.
Monobromcumol : Bild. und Verh. 698.
Monobromdecylen : Bild. und Eigenschaften 587.
Monobromgallussäure 448.
Monobromhexylen : Bild. und Umwandl. in Hexoylen 587.
Monobromisonitrophenol (Monobrom-orthonitrophenol) 619.
Monobromisonitrophenolsilber 619.
Monobrommesitylen 704.
Monobromnaphthalin : Einw. von Natriumamalgam 715.
Monobromnitrophenol 618.
Monobromnitrophenolbaryum 618.
Monobromnitrophenolkalium 618.
Monobromnitrophenolsilber 618.
Monobromorthonitrophenol, vgl. Monobromisonitrophenol.
Monobromoxybenzyldisulfür 679.
Monobromoxyphenylsulfür 629.
Monobrompropylen : Verh. gegen essigs. Quecksilberoxyd 562.
Monobromricinelsäure 408.
Monobromricinölsäure 407.
Monobromtoluol (Bromkresyl) : Bild. und Eigenschaften 663; Darst. 664.
Monobromtoluylen (gebromtes Toluylen) : Bild. 674.
Monobromtoluylenbromür (gebromtes Bromtoluylen) 674.
Monobutyrylphloroglucin : aus Filixsäure 485.
Monochloräthylen (Chlorvinyl) : Einw. von unterchloriger Säure 568.
Monochloramylisopropyl 567.
Monochlorbenzol (Chlorbenzol, Chlorphenyl) : physikalische Eigensch. 36; Darst. aus Phenol 607; Bild. aus Benzol 608; Einw. von concentrirter Schwefelsäure 630 f.; Umwandl. in Dichlorsulfobenzid 684; Bild. neben Dichlorchinon aus Benzol 645.
Monochlorbrompropylen : Bild. 571.
Monochlorcampher 725.
Monochlordiamylenchlorid : Bild. 588.
Monochlordiisopropyl 567.
Monochlordinitrophenol : Eigensch. 613.
Monochlordioxychlonsulfos. Kali 658.
Monochloressigs. Aethyl : Zers. durch kohlens. Natrium 427; durch kohlens. Ammoniak 428.
Monochlorhydrin, vgl. Chlorhydrin.
Monochlornitrobenzol (Nitrochlorphenyl) : Bild. 631.
Monochlorphenol : Darst. 618.
Monochlorpropylen : Verh. gegen Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure u. s. w. 569.
Monochlorrutylen : vermuthliche Bild. 585.
Monochlorvaleriansäure : Bild. 404.
Monochlorxytol 692.
Monojodphenol : Zers. der isomeren, als Ortho-, Para- und Metamonojodphenol bezeichneten Modificationen durch Kali 615.
Monojodtoluol : Bild. und Eigensch. 665.
Mononitroacenaphthen 595.
Mononitroanisol, vgl. Mononitromethylphenol.
Mononitromethylphenol (Mononitroanisol) 619.
Morphin : Best. im Opium 868 f.; Darst. 870.
Morus tinctoria (Kubholz, Gelbholz) : fluorescirende Substanz 770.
Murelin, vgl. Anilingrau.
Muskeln : Unters. über den Ursprung der Muskelkraft 785 f., 790; über den Gehalt an Kreatin, Kreatinin und Harnstoff 791.
Mutterkorn : Zus. des Ergotins 766.
Myelin : über Myelinbildung als physikalisches Phänomen 781.
Myeloidin 809.
Myeloidinsäure 809.
Myelomargarin 810.
Myrrhe : Zus. 726.
Nahrung : Unters. über den Einfluß von Ruhe und Arbeit, verschiedener Kost und Hunger auf den Stoffwechsel 781; Zusammenhang zwischen der Stickstoffausscheidung und der Muskelarbeit 786; über die Ausscheidung des Stickstoffs der im Körper zersetzten Albuminate 791; Bedeutung des Kochsalzes für den Organismus 793; Assimilation kiesel. Alkalien 794.
Nakrit : von Little Rock, Anal. 991; vgl. Pseudomorphosen.
Nantekit : von Chile 1007.

- Naphtalin** (Decilen) : Zers. durch Jodwasserstoff 849; Verh. mit Pikrinsäure 604; als Bestandtheil des Rangoon-Petroleums 606; Eigenschaften 708 f.; Verh. gegen Jodwasserstoff 709 f.; gegen Oxydationsmittel 711; Einw. von Silber- und Kupferoxyd 715; Umw. in ein zweiatomiges Phenol 719.
- Naphtalinschweflige Säure** 718.
- Naphtalinwasserstoff** (Naphtalinhydrür) : Bild. 849, 898, 896, 709; Vork. 899.
- Naphtol** : Bild. 720.
- Naphtylamin** : Umwandl. in Diazonaphtol 720.
- Narcotin** : Zersetzungsproducte 519.
- Natrium** : Refraktionsäquivalent 100; Lichtentwicklung bei der langsamen Oxydation 126; Aufbewahrung 895.
- Natriumamalgam** : Anw. zum Amalgamiren von Metallen 898.
- Natrium-Antimonoxyfluorid** 256.
- Natrium-Molybdänoxyfluorid** : Zus. 235.
- Natriumoxybenzolsä. Aethyl** 414.
- Natriumsalicyla. Methyl** (gaultherias, Natron) : Bild. 480.
- Natriumsalicylwasserstoff** : Verh. gegen Säureanhydride 436.
- Natrolith** : Const. 995.
- Natron** : als Bestandtheil von Pflanzensachen 763; Nachweisung in Pflanzensachen 832; Best. in den Salzen organischer Säuren 842; in der Soda 843; Zus. von kühlichem Aetznatron 903.
- Natronsalpeter**, vgl. salpeters. Natron.
- Nebennieren**, vgl. Nieren.
- Neotokit** : Zus. 889.
- Neurin** (Trimethoxyäthylammonium) : Synthese aus Glycolcholinhydrin und Trimethylamin 492; Identität mit Cholin 493; Darst. aus Ochsenhirn 493, 494; Beziehung zu Sinkalin 494; Bild. als Zersetzungsproduct eines Bestandtheils des Eidotters 776.
- Neurin-Goldchlorid** 492.
- Neurin-Platinchlorid** 493; Krystallf. 494.
- Neurelsäure** 809.
- Nickel** : Atomgewicht 289 f.; Best. 849, 850.
- Nickel-Molybdänoxyfluorid** 236.
- Nicotin** : Darst. 515; Oxydationsproducte 516.
- Nieren** : Bestandtheile der Nebennieren.
- Nigrescit** : von Steinheim, Anal. 994.
- Nioboxchlorid** : Darst. 215.
- Nioboxyd, braunes, Nb₂O₅** 214.
- Niobelsäure** : Const. 209; Trennung von Titan säure 210; Best. im Aeschynit 833.
- Nitratoyanin** 513; Const. 515.
- Nitrile** : Verh. gegen Brom 858; Verh. mit Bromwasserstoff 858, 860, 861; neue Isomere der Nitrile 861, 866; Const. 369.
- Nitroamidomethyltoluol** 695.
- Nitroamidoxylol**, vgl. Nitroxylidin.
- Nitrobenzonitril** 661.
- Nitrobenzotrichlorid** 661.
- Nitrobenzoylwasserstoff** : Zers. durch Kali 671.
- Nitrobenzylalohlorid** (nitrites Bittermandelölchlorid) 661.
- Nitrobenzylalkohol** : Bild. aus Nitrobenzoylwasserstoff 671.
- Nitrobromthesitylen** 704.
- Nitrobromxytol** 696.
- Nitrocaffein** 518.
- Nitrochlorbenzyl** (Nitrodraacethylchlorür) : Eigensch. 672.
- Nitrochlorphenyl**, vgl. Monochlornitrobenzol.
- Nitrocumol** 699.
- Nitrodibrommethyltoluol** 696.
- Nitrodibromxytol** 696.
- Nitrodraacethylchlorür**, vgl. Nitrochlorbenzyl.
- Nitroglycerin** : zur Darst. und Anw. 912; Nachweisung 378.
- Nitromesitylen** 703.
- Nitromesitylensä. Aethyl** 706.
- „ **Magnesia** 706.
- „ **Natron** 706.
- „ **Silber** 766.
- Nitromethylnoropiansäure** 519.
- Nitrooxysulfobenzid** 636.
- Nitrooxysulfobenzid-Baryt** 636.
- Nitrooxysulfobenzid-Natron** 636.
- Nitroparabromtoluylsäure** 696.
- Nitroparabromtoluylsä. Baryt** 696.
- Nitroparabromtoluylsä. Kalk** 696.
- Nitrophensulfosäure** : Bild. 638.
- Nitrophensulfosä. Baryt** 639.
- „ **Kali** 639.
- „ **Natron** 639.
- Nitrosodiäthylin** : Bild. 585.
- Nitrosodipropylin** 537.
- Nitrosulfotoluolamid** 680.
- Nitrosulfotoluolchlorür** 680.
- Nitrosulfotoluolsäure** : Bild. 679, 682.
- Nitrothionessal** 678.
- Nitrotoluol** : Eigenschaften 665.
- Nitrotoluolschweflige. Natron** : Bild. 680.
- Nitroxylendiamin** : Bild. 693.

Nitroxylidin (Nitroamidoxylol) 693, 694.
Nomenclatur : zur chemischen Nomenclatur 121, 124.
Nonolen 715.
Nonylwasserstoff : Bild. aus Cumol 346.
Nornarcotin 521.

Obreguin 766.
Ochsengalle, vgl. Galle.
Octojien 715.

Octylwasserstoff : Bild. aus Indig 348;
aus Phthalsäure 350; aus Acenaphthen
596; aus Naphtalin 710.

Oele, fette, : Verh. gegen verschiedene
Agentien und quantitative Best. 877.

Oele, flüchtige : über den electrischen
Leitungswiderstand verschiedener ätherischer
Oele 118; optisches Drehungsvermögen
723; Best. in weingeistiger
Lösung 877.

Oellacherit : optisches Verh. 994.

Oenanthothialdin 500.

Oenanthyl-Diharnstoff 498.

Oenanthylen : als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 606.

Oenanthylidenrosanilin 505.

Oenanthylidenrosanilin-Platinchlorid 505.

Oenanthylwasserstoff : als Bestandtheil
der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls
607.

Olivin : Anal. des Olivinfelses von Kalk-
helmen 1025; von Karlstätten 1026.

Opiansäure : Verh. gegen Säuren 519.

Opium : Best. des Morphingehalts 868 f.

Orcin : Verh. gegen Jod 161; zur Darst.
785; substituirte Formen 787.

Orleanfarbstoff, vgl. Bixin.

Orsellins. Aethyl 786.

Orthoklas : aus dem Diorit des Kyff-
häuser Gebirgs, Anal. 1014.

Orthomonojodphenol, vgl. Monojod-
phenol.

Orthonitrophenol, vgl. Isonitrophenol.

Osmium : zur Darst. 818.

Osteolith : von Eichen, Anal. 1002.

Oxalohydroxamsäure : Bild. 450.

Oxalohydroxams. Baryt 451.

" Hydroxylamin 450.

" Kali 450.

" Kalk 451.

" Natron 450.

" Zink 451.

Oxalsäure : Oxydation durch Ueber-
mangansäure 24, 835; Verh. gegen
Jodwasserstoff 345; Electrolyse 385.

Oxals. Acetonin 598.

" Amidomesitylen 708 f.

" Ammoniak : optisch - krystallo-
graphische Unters. 102.

Oxals. Benzyl 668.

" Blei : Lsgl. in Zuckersaft 450.

" Indiamoxyd 366.

" Natron : Vork. 770.

" Nitroxylidin 694.

" Paranitrobenzyl 668.

" Pseudomorphin 523.

" Thalliumoxydul 281.

" Toluidin, zweifach : Krystallf. 491.

" Toluylen 675.

Oxanilsäure (Oxaphenylaminsäure) : zur
Darst. 451.

Oxaphenylaminsäure, vgl. Oxanilsäure.

Oxyäthylendisulfonsäure 558.

Oxyäthylendisulfons. Baryt 559.

" Kali 559.

Oxybenzensäure : Bild. und vermuthete
Identität mit Phthalsäure 607.

Oxybenzoesäure : Darst. 418.

Oxybenzoes. Aethyl 413.

Oxybenzyldisulfür : Bild. 679.

Oxycampher 725.

Oxychlorphenylsulfür : Bild. und Eigen-
schaften 680.

Oxydation : Lichtentwicklung bei lang-
samer Oxydation 126; Verfahren zur
beschränkten Oxydation organischer
Verb. 338.

Oxyhämoglobin, vgl. Hämoglobin.

Oxylepiden : Darst. und Verh. 417.

Oxyphenylsulfür : Bild. aus benzol-
schwefliger Säure 629.

Oxyphenylendisulfonsäure : Darst. 642;
vgl. Phenoldisulfonsäure.

Oxyphenylendisulfons. Baryt 648.

" Blei 648.

" Kali 648.

Oxysulfobenzid : Bild. aus Phenol 635.

Oxysulfobenzid-Ammoniak 636.

Oxysulfobenzid-Natron 636.

Oxyvaleriansäure, vgl. Valerolactinsäure.

Oxyzimmtsäure, vgl. Phenylxyacryl-
säure.

Ozon und Antozon : über Bild. von Ozon
und Antozon 128; Diffusion des Ozons
128; relative Menge von Ozon und
Antozon bei der Electrolyse des Was-
sers 180; über Ozonide 132; zur Nach-
weisung mit Thalliumoxydulpapier
179; Verh. ozonhaltiger Luft gegen
verschiedene Agentien 180 f.; Ehrw.

- des Lichts auf ozonometrische Bestimmungen 182; zur Best. des Ozons in der Luft 182.
- Pachnolith : Krystallf. und optisches Verh. 1009.
- Palmitinsäure : Verh. gegen unterchlorige Säure 406.
- Panatome 20.
- Pankreas : Verh. des Pankreassafts gegen Eiweiß und Fibrin 794 f.
- Pantogen 20.
- Papaverin : physiologische Wirkung 525.
- Papier : zur Fabrikation aus Holz, Luzernewurzeln und Seegras 952 f.; Umwandl. von bedrucktem Papier in brauchbaren Papierstoff 958.
- Paraesculetin 752.
- Parabrombenzoesäure, vgl. Bromdracylsäure.
- Parabromtoluylsäure 696.
- Parabromtoluyl. Aethyl 696.
" Baryt 696.
" Kalk 696.
" Silber 696.
- Parachloralphatoluylsäure 670.
- Parachloralphatoluylsäureamid 670.
- Parachloralphatoluyl. Kalk 670.
" Silber 670.
- Parachlorbenzoesäure : Bild. 661, 671.
- Parachlorbenzoesäure : Bild. 661.
- Parachlorbenzoesäurealdehyd 671.
- Parachlorbenzyläthyläther 669.
- Parachlorbenzylalkohol 669.
- Parachlorbenzylsulfhydrat 669.
- Paraconsäure : Bild. 473 f.
- Paracons. Kalk 474.
" Natron 474.
" Silber 474.
- Paracumarsäure : Umwandl. in Hydroparacumarsäure 482.
- Paradibromtoluylsäure 697.
- Paradibromtoluyl. Baryt 697.
" Silber 697.
- Paradichlorbenzylalkohol 670.
- Paradinitrobenzylalkohol 670.
- Paraffin : Anw. zur Verhinderung des Schäumens 986.
- Paraguay-Thee, vgl. Ilex paraguayensis.
- Parajodbenzoesäure : Darst. und Verh. 665.
- Paramonjodphenol, vgl. Monojodphenol.
- Paranitrobenzylalkohol 669.
- Paranitroxylsäure 699.
- Paranitroxylsä. Aethyl 699.
" Baryt 699.
" Kalk 699.
- Parasalicyl, vgl. Disalicylwasserstoff 433.
- Partzit : von Californien, Anal. 982.
- Pastrell : von Palilleres, Anal. 1005.
- Pebrine, vgl. Seidenraupe.
- Pelargylen : als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607.
- Pemphigusblasen-Flüssigkeit, vgl. Flüssigkeiten des thierischen Körpers.
- Pennin : vom Rimschgrat und Zermatt, Anal. 992.
- Pentachlorbenzol : physikalische Eigenschaften 36.
- Pentahirolin 511.
- Pentaönanthyl-Hexaharnstoff 498.
- Pepsin : Einfluss auf Gährungserscheinungen 795; Darst. des Pepsins 796.
- Perchlorbenzol, vgl. Hexachlorbenzol.
- Perchlornaphtalin : Siedep. 39.
- Petroleum : Bestandtheile des Rangoon-Petroleum von Burmah 605; über den Gehalt des californischen an schweren und leichten Oelen 946; Apparat zur Destillation 946; Gehalt des Petroleumäthers an Schwefelkohlenstoff 947; über Vulkanöl 947; Apparat zur Aufbewahrung des Petroleum 947; Verwendung vom Petroleumrückständen zu Leuchtgas 947.
- Petroleumäther, vgl. Petroleum.
- Pflanzen : Einw. des Quecksilberdampfes 755; Gasumtausch bei Wasserpflanzen 756; Einfluss des Lichts auf die Zersetzung der Kohlensäure durch Pflanzen 757; Einw. von Stickoxydul 758; Einw. des Lichts, der Schwerkraft und der Feuchtigkeit beim Keimproceß 759; über die Kohlensäureabsorption durch die Wurzeln 759; Einfluss verschiedener Substanzen auf den Keimungs- und Vegetationsproceß 759; über die physiologische Bedeutung des Chlors im Buchweizen 760; Vegetationsversuche in wässrigen Nährstofflösungen 760; Keimproceß und Aschenbestandtheile der Lupine 761; Salpetersäure- und Stickstoffgehalt von Culturpflanzen 763; über den Natrongehalt von Pflanzenaschen 763; über den Phosphorsäuregehalt der Baumwolle u. a. w. 764; Zucker und Säuregehalt von

- Trauben 764; von verschiedenen anderen Früchten 765; über den Einfluß der Düngung mit Kalisalzen auf Culturgewächse 928.
- Phäoretin 767.
- Pharaoschlange, vgl. Schwefelcyanquecksilber.
- Phenylidisulfonsäure, vgl. Phenoldisulfonsäure.
- Phenol: Red. durch Jodwasserstoff 346; Einw. von Fünffach-Chlorphosphor 608; Darst. von krystallisirtem 611; Bild. aus sulfobenzols. Salzen durch Schmelzen mit Kalihydrat 612; Einw. von Fünffach-Schwefelphosphor 628; Einw. von Schwefelsäure 635, 637; Untersch. vom Kreosot 684; zweiatomiges Phenol aus Naphtalin 719; Einfluß auf Gährungsprocesse 742; über das Vork. im Harn 813.
- Phenoldisulfonsäure (Oxyphenylendisulfonsäure, Phenetylidisulfonsäure), $C_6H_5S_2O_7$: Bild. 640.
- Phenoldisulfos. Baryt 640.
- Phenolmetasulfosäure, vgl. Phenolmonosulfosäure.
- Phenolmonosulfosäure (Phenol- oder Phenyl oxydyschwefelsäure), $C_6H_5SO_4$: Unters. der Salze 641 f.
- Phenolmonosulfosäure (Phenylschwefelsäure, Phenylensulfonsäure), $C_6H_5SO_4$: verschiedene Modificationen (Phenolmeta- und Phenolparasulfosäure) 637; Verh. gegen Kali 639; Const. 640.
- Phenolmonosulfos. Ammoniak 642.
- „ Baryt 640, 642.
- „ Blei 642.
- „ Kali 642.
- „ Kalk 642.
- „ Kupfer 642.
- „ Magnesia 642.
- „ Mangan 642.
- „ Natron 642.
- „ Zink 642.
- Phenolparasulfosäure, vgl. Phenolmonosulfosäure.
- Phenylacrylsäure, vgl. Zimmtsäure.
- Phenylbrommilchsäure 419.
- Phenylbrommilchs. Silber 420.
- Phenylbrompropionsäure 421.
- Phenylchlorbrompropionsäure 422.
- Phenylchlormilchsäure 419.
- Phenylchlormilchs. Silber 419.
- Phenylchlorpropionsäure 421.
- Phenyl dibrompropionsäure 422.
- Phenyl dichlorpropionsäure 422.
- Phenylenbraun: Bestandtheile 503.
- Phenylendiäthylacetone 643.
- Phenylensulfonsäure, vgl. Phenolmonosulfosäure.
- Phenyljodpropionsäure 422.
- Phenylmercaptan (Thiophenol): Bild. 628; aus Oxyphenyl disulfür 629; aus Sulfophenylenäthylen 681.
- Phenylmilchsäure 420.
- Phenylmilchs. Baryt 421.
- „ Kali 421.
- „ Silber 421.
- Phenyl oxyacrylsäure (Oxy zimmtsäure) 423.
- Phenyl oxyacryls. Aethyl 424.
- „ Baryt 424.
- „ Kali 424.
- „ Natron 424.
- „ Silber 414.
- Phenyl oxydyschwefelsäure, vgl. Phenolmonosulfosäure.
- Phenylschwefelsäure, $C_6H_5SO_3$, vgl. Sulfobenzolsäure.
- Phenylschwefelsäure, $C_6H_5SO_4$, vgl. Phenolmonosulfosäure.
- Phenylsulfür, vgl. Schwefelphenyl.
- Phenyltoluylamin: violettblauer Farbstoff daraus 963.
- Phlobaphene: Beziehungen zu den Gerbsäuren u. s. w. 754.
- Phloridzin: zur Darst. 732.
- Phloroglucide 755.
- Phloroglucin: Verh. gegen Jod 161; aus Ratanhiaroth 483; aus Filixroth und Filixsäure 484, 485.
- Phloroglucoside 755.
- Phenolith: mikroskopische Unters. 1029.
- Phosphor: Refractionsäquivalent 100; über die Bildung der verschiedenen Modificationen des Phosphors 138.
- Phosphoreisen: Unters. verschiedener Formen 282 f.
- Phosphorige Säure: Verh. gegen Brom und Jod 139 f.; gegen Chlor 141; Const. 142.
- Phosphorigs. Ammoniak-Magnesia 143.
- „ Baryt: versch. Salze 144.
- „ Bleioxyd 143.
- „ Kobaltoxydul 143.
- „ Kupferoxyd 144.
- „ Magnesia: Zus. 142.
- „ Mangan oxydul 143.
- „ Nickel oxydul 143.
- „ Salze: Const. 141, 145.

- Phosphorigs. Uranoxyd** 145.
 " **Zinkoxyd** 143, 144.
Phosphorit : von Auerbach, Anal. 1002.
Phosphormagnesium 194.
Phosphoroxchlorid : Const. 148.
Phosphorsäure : Natrongehalt der glasi-
 gen 145; Verh. gegen Kieselsäure und
 Wolframsäure beim Schmelzen 145;
 Gehalt in der Baumwolle 764; Nicht-
 reducirbarkeit zu Phosphorwasserstoff
 durch Wasserstoff im Entstehungszu-
 stand 835; Best. im Phosphorit 835;
 zur volumetrischen Best. 844; zur
 Trennung vom Zinkoxyd 847.
Phosphors. Bromphenyl 628.
Phosphors. Kalk : Begünstigung der
 Assimilation durch Kochsalz 793;
 Gewinnung von Superphosphat 903;
 über die Zers. durch Schwefelsäure
 909; zur Anal. des Superphosphats
 910; über Entziehung des phosphors.
 Kalks aus Gemengen mit kohlen-
 s. Kalk u. s. w. 910.
Phosphors. Phenyl : Bild. 608; Darst.
 627.
Phosphors. Thalliumoxydul 280.
Phosphors. Thonerde : Lösl. in Ammo-
 niak 844.
Phosphors. Zinkoxyd : Zus. verschie-
 dener Salze 258.
Phosphors. Zinkoxyd-Ammoniak 258.
Phosphors. Zinkoxyd-Natron 259.
Phosphorwasserstoff : Einw. auf Blut
 806; über die angebliche Bild. aus
 Phosphorsäure durch Zink und Schwe-
 felsäure 835.
Photographie : violettes Chlorsilberpa-
 pier für farbige Photographieen 966.
Photometer, vgl. Apparate.
Phtalsäure : Zers. durch Jodwasserstoff
 350; vermuthliche Bild. aus Benzol
 und Schmelzp. 607; Bild. aus Naph-
 talin 711; Identität mit acide naph-
 téique und Schmelzp. 712.
Phtalsäureanhydrid : Schmelzp. und
 Siedep. 712.
Phtalsäurechlorid : Einw. von Zinkäthyl
 644; Darst. 721.
Phtalschwefelsäure 722.
Phtalschwefels. Baryt 722.
Physostigmin : Darst. 528; Zus. und
 physiologische Wirkung 529.
Piemontit, vgl. Manganepidot.
Pikraminsäure : Verb. mit Säuren 626.
Pikraminsäure-Platinchlorid 626.
Pikramoniumjodid : Bild. 626.
Pikrinsäure (Trinitrophenol) : Anw. in
 hydroelectrischen Ketten 118; über
 deren Verb. mit Kohlenwasserstoffen
 604; Schmelzp. 616; Einw. von Chlor-
 jod 621 f.; Prüfung 622; Einw. von
 Reductionsmitteln 623.
Pikrins. Acenaphten 595.
 " **Kali** : Lösl. 622.
 " **Triäthylrosanilin** : Darst. und
 Anw. als Anilingerün 964.
Pikrolith : von Zermatt, Anal. 996.
Pimelinsäure : Bild. aus Camphersäure
 477.
Pimelins. Kalk 477.
 " **Silber** 477.
Pinus Abies, vgl. Tannenholz.
Plagioklasgesteine 1021.
Platin : Darst. von reinem 314 f.; Tren-
 nung von verwandten Metallen 315;
 Zus. russischer Platinmünzen 316;
 Zus. von Iridium der Petersburger
 Münze 318; Trennung von anderen
 Platinmetallen 854; vgl. Verplatinirung.
Platinbasen : Unters. von Cleve über
 ammoniakalische Platinbasen 321.
Polyäthylen (Weinöl) : Zers. durch Jod-
 wasserstoff 350.
Polychroit (Safranfarbstoff) : Unters. 733.
Polytelit, vgl. Fahlerz.
Porphyr : Unters. der Porphyre der
 Insel Hochland 1015.
Porphyrit : Quarzporphyrit von Val San
 Pellegrino 1022.
Porphyroxin : physiologische Wirkung
 525.
Prehnit : von Norheim und von Berge-
 brunna 994.
Propargyläther : Bild. aus Monochlor-
 brompropylen 571; Verh. gegen Salz-
 säure 575.
Propion : Oxydation durch Chromsäure
 341; Bild. aus Diäthoxalsäure und
 Eigenschaften 453, 455.
Propionitril : Verb. mit Bromwasserstoff
 360.
Propionsäure : Bild. aus Argyraescin 751.
Proportionen, chemische, vgl. Atomge-
 wichte.
Propylalkohol : Versuch der Darst. aus
 Propylaldehyd 533; Bild. aus Aethyl-
 alkohol durch dessen Ueberführung
 in Propylamin 536; Nichtexistenz des
 normalen 566.
Propylamin : Umwandl. in Propylalkohol
 536.

- Propylbenzol, vgl. Cumol.
 Propylen : Verh. gegen Uebermangan-
 säure 386; Verb. von Kaliumplatin-
 chlorid 561; Identität des aus Jod-
 allyl und des aus Amylalkohol er-
 haltenen 568; Propylen aus Methyl-
 chloracetol und Aceton 569.
 Propylenglycol : Bild. aus Chlorhydrin
 574.
 Propylglycolchlorhydrin : Bild. 570.
 Propylwasserstoff : Lösl. in Alkohol 344;
 Bild. aus Benzol 345; aus Toluol 346.
 Protagon : ist ein Glucosid 808; Gehalt
 in der Milch 811.
 Proteinverbindungen : Platincyanverbin-
 dungen der Eiweißkörper 771 f.; Verh.
 gegen Borsäure 772; Ammoniakent-
 wicklung mit Alkalien 773; Eiweiß-
 stoffe des Eidotters 775; zur Nach-
 weisung 878.
 Protocatechusäure : Basicität 445 f.; ob
 identisch mit Carbohydrochinonsäure
 446; Bild. aus Kaffeesäure 479; aus
 Chinarothe und Ratanhiaroth 483; aus
 Filixroth 484; aus Aesculetin 752.
 Protocatechus. Baryt 446.
 Pseudobutylalkohol, primärer (Pseudo-
 propylcarbinol) : Bild. 565; aus Pseu-
 dobutylem 579.
 Pseudobutylalkohol, tertiärer (Trimethyl-
 carbinol) : Darst. und Derivate 575;
 Bild. aus Chlorpseudobutyl und Chlor-
 butyl 577.
 Pseudobutylene : Darst. und Eigen-
 schaften 578; Umwandl. in den pri-
 mären Pseudobutylalkohol 579.
 Pseudocumol (Trimethylbenzol) : Bild.
 aus Campher 701.
 Pseudoheptylenharnstoff 497.
 Pseudomorphin : Darst. und Zus. 521.
 Pseudomorphin-Platinchlorid 522.
 Pseudomorphosen : Kascholong nach
 Quarz 1010; Markasit nach Eisen-
 glanz 1010; Nakrit nach Scheelit 1010.
 Pseudopropylcarbinol, vgl. Pseudobutyl-
 alkohol, primärer.
 Pulque : Bestandtheile 941.
 Purpurin : Darst. nach E. Kopp 955 f.
 Pyrit, vgl. Schwefelkies.
 Pyroaurit : Anal. 981.
 Pyrocatechin : Bild. aus Metamonojod-
 phenol 615; aus Phenolmetasulfosäure
 639; aus Kreosot 687, 688.
 Pyrotrabensäure (Brenzitrabensäure)
 470.
 Pyrotrabensäure. Baryt 470.
 Pyromorphit : von Ems, Anal. 1001.
 Pyrophosphorsäure : Bild. 148.
 Pyrophosphors. Eisenoxyd : Zus. 146.
 " Eisenoxyd-Natron 147.
 " Kupferoxyd 147.
 Pyrophyllit : Zus. 993.
 Pyrotrabensäure : Bild. 401; Verh. ge-
 gen Fünffach-Chlorphosphor 408.
 Pyrrol : Darst. 515.
 Quarz : Krystallf. 978.
 Quarzandesit, vgl. Andesit.
 Quarzporphyrit vgl. Porphyrit.
 Quecksilber : Verh. gegen übermangan-
 Kali 250; Einw. des Dampfs auf Pflanz-
 en 755; Wirkung von Quecksilber-
 präparaten auf den Organismus 808.
 Quecksilbernaphthyl 715.
 Quecksilberoxydsalze : Verh. gegen unter-
 schwefligs. Natron 304.
 Quercetin : Vork. in der Stammrinde
 des Apfelbaums 731; im Thee 732.
 Quercitrin : aus den Blättern der Rofs-
 kastanie 731.
 Radicale : Classification organischer Radi-
 cale 333.
 Rahtit : von Ducktown, Anal. 976.
 Rangoon-Petroleum, vgl. Petroleum.
 Ratanhiaroth : Darst., Zus. und Spal-
 tungsproducte 483.
 Reduction : über Reduction organischer
 Verb. durch Jodwasserstoff 842.
 Refractionsäquivalent 99.
 Resorcin : Verh. gegen Jod 161; Bild.
 aus Paramonojodphenol 615; aus Phe-
 nolparasulfosäure 639.
 Reten : Siedep. 39; zur Bild. 723; Verb.
 mit Pikrinsäure 604.
 Rewdanskit : vom Ural, Anal. 997.
 Rhabarber : Bestandtheile 767.
 Rhamnoxanthin : zur Darst. 733.
 Rheumgerbsäure 767.
 Rheumsäure 767.
 Richterit (Manganhornblende) : von
 Wermland 987.
 Ricinelaidsäure 408.
 Ricinelaidsäuredibromid 408.
 Ricinölsäure : Darst. und Zers. durch
 Fünffach-Chlorphosphor 406.
 Ricinölsäuredibromid 407.
 Ricinstearolsäure 407.
 Ricinstearolsäuredibromid 408.
 Ricinstearolsäuretetra-bromid 408.

- Ricinistearols. Baryt 407.
 Silber 407.
 Ricinistearoxylsäure 408.
 Ricinistearoxyls. Baryt 409.
 Silber 409.
 Roccella fuciformis : Unters. 735 f.
 Rösslerit : von Joachimsthal, Anal. 1008.
 Roggen : Gummi in den Saamen 747.
 Roheisen, vgl. Gußeisen.
 Rohrzucker : Einw. von Wasser bei 160° 741.
 Rosanilin : Verh. des schwefl. Salzes gegen Aldehyde 505; Verh. gegen salzs. Camphen 506.
 Roseokobaltoxyd (Kobaltipentaminoxid) : Bild. 295, 296.
 Rubidium-Molybdänoxyfluorid 235.
 Runkelrüben : über die Ursache der Abnahme des Zuckergehalts 929; über Best. des Gehalts an krystallisirbarem Zucker 932; über Verarbeitung u. s. w. des Rübensafts 934 f.; Verarbeitung zu einer hornähnlichen Masse (vegetabilisches Hirschhorn) 953.
 Rutil : Bild. in Boraxperlen 9.
 Rutylen : Homologie mit Diallyl 587; als Bestandtheil des Rangoon-Petroleums 605; der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607.
 Rutylenwasserstoff : Bild. aus Terpentinöl 850.
 Rynchonella : Zus. der Schale 822.
 Säuren : Constitution normaler und abgeleiteter Säuren und Nomenclatur 121; Metasäuren und Parasäuren 124; über Electrolyse organischer Säuren 380 f.; Verh. der Säuren der Milchsäurereihe bei beschränkter Oxydation 458.
 Safranfarbstoff, vgl. Polychroit.
 Salicylige Säure (Salicylwasserstoff) : Verh. mit Essigsäureanhydrid 431; Const. und Metamorphose 432; Vork. 770.
 Salicylwasserstoff, vgl. salicylige Säure.
 Salmiak, vgl. Chlorammonium.
 Salpetersäure : Best. im Wasser 830, 834; Erk. 839; zur Best. in Pflanzenstoffen 839; zur Best. als Ammoniak 840; Best. im Salpeter und in Salpeterlaugen 840; zur Gew. aus Chilisalpeter 903.
 Salpeters. Aethyl : Verh. 551.
 Amyl : Darst. 549; Verh. 550.
 Dibenzylamin 510.
 Dimethylschwefeloxyd 540.
 Indiumoxyd 266.
 Kali : Brechungsvermögen der Lösung 98; Lösl. in Glycerin 191.
 Salpeters. Kalk : Brechungsvermögen der Lösung 97.
 Salpeters. Kupferoxyd, basisch : Zus. 304.
 Methyl : Verh. 551.
 Natron : Brechungsvermögen der Lösung 97; Zersetzbarkeit durch Thonerde und Kieselsäure 903; über dessen Bild. in Peru 1003.
 Salpeters. Pikraminsäure 626.
 Tetramylammonium : Krystallf. 490.
 Salpeters. Thalliumoxydul 280.
 Toluidin : Krystallf. 490.
 Triäthylamin : Krystallf. 489.
 Tribenzylamin 509.
 Xanthokobalt : Zers. durch Salzsäure 297.
 Salpetrige Säure : Best. 834; Erk. 839; Erk. neben Salpetersäure 837; zur volumetrischen Best. 841.
 Salpetrigs. Ammoniak : Einfluß auf die Verwitterung u. s. w. als Bestandtheil der Luft 184.
 Salpetrigs. Amyl : zur Darst. 547; Verh. gegen verschiedene Agentien 548.
 Salpetrigs. Kali : zur Darst. 187.
 Salpetrigs. Roseokobaltsalze, vgl. Xanthokobaltsalze.
 Salze : Einfluß auf die Strömungsgeschwindigkeit des Bluts 798.
 Sandstein : von Neuenburg, Unters. 1029.
 Sapogenin : Bild. und Zus. 748.
 Saponin : Unters. 748.
 Sarkin : Best. 879 f.
 Sarkolactinsäure : Vork. im Harn bei Phosphorvergiftung 815.
 Sarkosin-Chlorzink 495.
 Sauerstoff : Molecularvolum 38; Refraktionsäquivalent 100; Darst. von reinem aus übermangans. Kali 124; Darst. im Großen aus mangans. Alkalien, Kupferoxychlorür oder Baryumhyperoxyd 125; oxydirende Wirkung des in Holzkohle condensirten Sauerstoffs 126; Best. des wirksamen Sauerstoffs in Säuren und Metalloxyden 834; zur technischen Darst. aus mangans. Natron 899.

Schafwolle, vgl. Wolle.

Schiefer: krystallinische des Etalithales 1024.

Schiefsbaumwolle: Unters. von F. A. Abel 912; über Explosion der Schiefsbaumwolle durch Metalle 914.

Schießpulver: zur artilleristischen Pulverprobe 912.

Schwarzkupfererz: von Ducktown, Anal. 975 ff.

Schwefel: Atomgewicht 19; Refractionsäquivalent 100; über weichen Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Oxalsäure 149; unlösliche Modification aus Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure 150; Verh. gegen Jodwasserstoff und Wasserstoff 172; Best. in organischen Verbb. 857, 858; Gewinnung aus Sodartickständen 901.

Schwefeläthyl: Bild. aus Zinkäthyl und Schwefeligsäurechlorid 542.

Schwefelamyläthyl: Verh. gegen Jodmethyl 541.

Schwefelantimon - Schwefelnatrium (Schlippe'sches Salz): zur Darst. 255.

Schwefelarsen: Verh. gegen concentrirte Säuren 846.

Schwefelcyan: angeblich isomere Form 378.

Schwefelcyanäthyl: Verh. mit Wasserstoffsäuren 379.

Schwefelcyanallyl: Verh. mit Wasserstoffsäuren 379.

Schwefelcyanmetalle: Darst. 378.

Schwefelcyanpalladammonium 832.

Schwefelcyanpalladiumkalium 831.

Schwefelcyanquecksilber (Pharao-schlange) $(\text{GNS})_2\text{Hg}$ 876.

Schwefelcyanquecksilber $(\text{GNS})_2\text{Hg}$, 377.

Schwefelcyanquecksilberkalium 376.

Schwefelcyanthalliumkalium 281.

Schwefelindium 266.

Schwefelkalium: Unters. über verschiedene Verh. 187 f.

Schwefelkies (Pyrit): Anal. verschiedener französischer Pyrite 976.

Schwefelkobalt: verschiedene Formen 290.

Schwefelkohlenstoff: Ausd. 53; sp. W. 56; Brechungsindex 100; Verh. mit Wasser 158.

Schwefelkupfer - Schwefelammonium (Kupferhypersulfidammonium): Darst. und Zus. 297.

Schwefelmagnesium 195.

Schwefelnatrium: Unters. verschiedener Verh. 190.

Schwefelpalladammonium 832.

Schwefelphenyl (Benzolsulfid) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$: Bild. 628.

Schwefelphenyl (Phenyldisulfür) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$: Bild. 628, 629; Verh. mit Brom 629.

Schwefelsäure: Wärmecapacität der Hydrate 58; Vork. in den Speicheldrüsen der Mollusken 820; volumetrische Best. in Salzen 837; Fabrikationsverfahren 902; über die Quellen der Verluste dabei 903; Erk. freier Schwefelsäure in der schwefels. Thonerde 910.

Schwefels. Aethyl: Einw. von Jodäthyl und Zink 555.

Schwefels. Amidotyrosin 496.

Schwefels. Amidotyrosin-schwefels. Zink 497.

Schwefels. Ammoniak: optisch-krystallographische Unters. 102; Darst. 903.

Schwefels. Baryt: Verh. beim Glühen 151.

Schwefels. Betadiasojodbenzol: Zers. durch Jodwasserstoff 608.

Schwefels. Bleioxyd: Verh. beim Glühen 151; Zers. durch Ammoniak in der Hitze 278.

Schwefels. Eisenoxydul: optisch-krystallographische Unters. 102.

Schwefels. Indiumoxyd 266.

Schwefels. Kali: Lösl. in Glycerin 191.

Schwefels. Kalk: Krystallisation aus zweifach-kohlens. Magnesia enthaltenden Lösungen 192; Lösl. in Wasser 192; über die Lösl. in Zuckersaft 935.

Schwefels. Kupferoxyd: Verwitterungserscheinungen an den Krystallen 2; Brechungsvermögen der Lösung 97.

Schwefels. Kupferoxyd, basisch: Zus. verschiedener Salze 303.

Schwefels. Magnesia: Verh. beim Glühen 151; Fabrikation 910.

Schwefels. Nitroxylidin 694.

Schwefels. Pseudomorphin 522.

Schwefels. Salze: Verh. übersättigter Lösungen isomorpher schwefels. Salze 152.

Schwefels. Strontian: Verh. beim Glühen 151, 152; erdiger aus Oberschlesien 1003.

- Schwefels. Thalliumoxydul : Verh. beim Glühen 152, 279.
- Schwefels. Thonerde : Erk. eines Gehalts an freier Schwefelsäure 910.
- Schwefels. Thonerde, basische : verschiedene Salze 199.
- Schwefels. Triamidophenol 625.
- Schwefels. Xylendiamin 695.
- Schwefelthallium, TlS 276.
- Schwefelthallium, Tl₂S 276.
- Schwefelwasserstoff : Molecularvolum 38; Einw. des Gases auf Hyperoxyde u. s. w. 154; Apparat zur Best. im Leuchtgas 884.
- Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium : Zus. und Verh. 189.
- Schwefelwasserstoffwasser : Darst. von glycerinhaltigem 154.
- Schweflige Säure : Molecularvolum 38; Verh. der im Licht oder im Dunkeln bereiteten 150; Verh. gegen Wasserstoff bei 440° 172; Erk. mit Eisenoxydsalz und Ferridcyanalkali 836; Verwendung der beim Rösten von Kupfererzen erhaltenen 902.
- Schwefligsäurechlorid : zur Darst. 380.
- Schwefligsäurecyanid : Bild. 379.
- Schweflgs. Aethyl : Darst. und Verh. gegen Ammoniak und Kali 556.
- Schweflgs. Kupferoxydul-Ammoniak : Bild. und Zus. 300.
- Schweflgs. Kupferoxydul-Natron : Bild. und Zus. 300.
- Schweflgs. Kupferoxyduloxyd : Bild. 300.
- Schweflgs. Uranoxyd-Ammoniak 248.
- Schweflgs. Uranoxyd-Kali 248.
- Schweflgs. Uranoxyd-Natron 248.
- Seegras, vgl. *Zostera marina*.
- Seehase, vgl. *Aplysia depilans*.
- Seesalz, vgl. Chlornatrium.
- Seide : Prüfung von Seidestoffen auf Wolle 954; über das Schwarzfärben der Seide 966.
- Seidenraupe : Verh. der vibrierenden Körperchen (pébrine) als Ferment 743; Beziehung der Zus. der Maulbeerblätter zur Seidenraupenkrankheit 796 f.
- Selen : Verh. gegen Wasserstoff bei 440° 172; gegen Jodwasserstoff 173.
- Selenthallium, TlSe 277.
- Sericographis Mohitli : über den Farbstoff 770.
- Serpentin : vom Riffel und aus dem Malenkerthal, Anal. 996; von der Insel Hochland 1016; über die Bild. aus Olivin 1026.
- Sieden : Verhinderung des Stossens siedender Flüssigkeiten 63; Beziehung des Siedep. zum Moleculargewicht 63 f.; über die Siedep. verschiedener Kohlenwasserstoffe 65 f.
- Silber : Atomgewicht 17; Darst. von chemisch reinem 309; fremde Metalle in gemünztem Silber 309; Destillierbarkeit 310 f.; zur Extraction von Silbererzen 887; Entsilberung des Bleis 887; vgl. Versilberung.
- Silberoxydsalze : Verh. im leeren Raum gegen organische Substanzen 313.
- Silicate : Aufschließung mittelst Fluorammonium 832; Zus. verschiedener dem Hisingerit verwandter Colloid-silicate 989; Unters. über die Einw. des Wassers 1011.
- Silicium : Refractionsäquivalent 100.
- Siliciumameisensäureäther : Bild. 553.
- Siliciumameisensäureanhydrid (Siliciumoxydhydrat), SiH₂O₂ : Darst. und Const. 201.
- Siliciumchlorobromür : Bild. 554.
- Siliciumchloroform, SiHCl₃ : Darst. und Eigenschaften 200.
- Siliciumchlorosulphydrat, vgl. Siliciummercaptan.
- Siliciummercaptan (Siliciumchlorosulphydrat) : Bild. 554.
- Siliciumwasserstoff : Bild. 201.
- Sinkalin : Beziehung zu Neurin 494.
- Skotiolit : Zus. 989.
- Soda : Unters. über den Soda-Bildungsproceß 904 f.; über Verlustquellen bei der Sodafabrikation 906; Fabrikation aus kiesel. Natron, sowie mittelst Kochsalz und Chromoxyd 907.
- Spectralanalyse, vgl. Analyse.
- Spectroscop, vgl. Apparate.
- Spectrum : Herstellung des Spectrums fluorescirender Substanzen 105; über das Spectrum der Bessmerflamme 105; über das Spectrum der Gestrirne 107.
- Speichel : Anal. der Speichelflüssigkeit von *Dolium galea* 820.
- Sphärit : von Zaječow, Anal. 1001.
- Sphärosiderit : von Steinheim, Anal. 1006.
- Stabeisen (Schmiedeeisen) : über dessen Elasticität und Dehnbarkeit 894.
- Stärkmehl : Einw. von verdünnter Schwefelsäure 740; Einw. von Wasser bei 160° 741.

- Staffelit : von Staffel und Amberg, Anal. 1002.
- Stahl : über die Fortschritte der Stahlproduction in verschiedenen Ländern 892; Anal. von Cementstahl 892; über den Gehalt des Stahls an Kohlenstoff 893; über die Elasticität, Dehnbarkeit und Festigkeit des Stahls 894; Const. des Stahls 894; Darst. von Wolframstahl 895.
- Stanndimethyldiäthyl : Eigenschaften 542.
- Staurolith : von Wermland, Anal. 984.
- Stearinsäure : zur Fabrikation 945.
- Steinkohlen : zur Best. des Werths und Unters. verschiedener Sorten 944; von Creuzot, Verh. beim Glühen 971.
- Steinmark : aus dem Porphyr des Rochlitzer Berge 991.
- Steinsalz : Ausdehnung 45; von Petit Anse Island und St. Domingo, Anal. 1007; Vork. im Guano 927.
- Stetefeldit : von Nevada, Anal. 1003.
- Stickoxyd : Molecularvolum 38; Verh. gegen Jodwasserstoffsäure 177.
- Stickoxydhämoglobin, vgl. Hämoglobin.
- Stickoxydul : Molecularvolum 38; Bild. in den Schwefelsäurekammern 176; Einw. auf Pflanzen 758.
- Stickstoff : Molecularvolum 38; Best. in organischen Verbh. nach Mitscherlich 857; nach Schläsing 859; nach Mène 861.
- Stilben, vgl. Toluylen.
- Stoffwechsel, vgl. Nahrung.
- Stratopseit : Zus. 989.
- Strontian : Anw. bei der Zuckerfabrikation 935.
- Strychnin : Verh. des phosphormolybdäns. Salzes 867.
- Strychnin-Quecksilberjodid 526.
- Strychnintrijodür 525.
- Styphninsäure : Einw. von Chlorjod 622.
- Styrol : Verh. gegen Uebermangansäure 837; Zers. durch Jodwasserstoff 849.
- Styrolwasserstoff : Bild. 849.
- Succinowinsäure. Aethyl 465.
- Sulfatcyanin 514.
- Sulfobenzid : Identität mit Sulfobenzolen 628.
- Sulfobenzol : Bild. aus benzolschwefliger Säure 630.
- Sulfobenzolamid : Bild. 629.
- Sulfobenzolchlorür : Bild. aus benzolschwefliger Säure und Schmelzp. 630.
- Sulfobenzolcyanür : versuchte Darst. 634.
- Sulfobenzolen : Identität mit Sulfobenzid 628.
- Sulfobenzolsäure (Phenylschwefelsäure), $C_6H_5SO_3$: Bild. aus benzolschwefliger Säure 629; aus Sulfochlorbenzolsäure 631; aus Dichlorsulfobenzid 635.
- Sulfobromnaphtalinchlorür 718.
- Sulfobromnaphtalinsäure 718.
- Sulfobromnaphtalinsäureamid 718.
- Sulfobromnaphtalinsäure. Baryt 718.
- " Blei 718.
- " Kalk 718.
- Sulfocarbaminsäure. Acetonin : Bild. 898.
- Sulfochlorbenzolamid 632.
- Sulfochlorbenzolsäure 630.
- Sulfochlorbenzolsäurechlorür 632.
- Sulfochlorbenzolsäure (Chlorphenylschwefelsäure), $C_6H_5ClSO_3$: Bild. 630, 631, 634.
- Sulfochlorbenzolsäure. Baryt 631.
- " Blei 631.
- " Kupfer 531.
- " Natron 631.
- " Silber 631.
- Sulfokohlensäure. Acetonin : Bild. 897.
- Sulfonaphtalinchlorür : Einw. von Natriumamalgam 718.
- Sulfonaphtalinsäure. Kali : Zers. durch schmelzendes Kali 612.
- Sulfophenyläthyläthyl 681.
- Sulfophenylsäure (Sulfobenzolsäure, phenylschweflige Säure) : Umwandl. in Phenol 112.
- Sulfophenylsäure. Kali : Verh. beim Erhitzen mit kohlens. Kali 612.
- Sulfophenylsäure. Natron : Verh. beim Erhitzen mit kohlens. Natron 612.
- Sulfotoluolamid : Bild. 679.
- Sulfotoluolchlorür : Bild. 678.
- Sulfotoluolsäure : Bild. 679.
- Sulfotoluolsäure. Aethyl : Bild. 682.
- Sulfotoluyläthyläthyl 681.
- Sumpfgas : Molecularvolum 38; Löstl. in Alkohol 344.
- Syenit : von Hodritsch, Anal. 1020; von Ditro, Anal. 1028.
- Syringa vulgaris : Anal. der Asche verschiedener Theile 769.
- Tabergit : von Wermland, Anal. 992.
- Talg : Verarbeitung auf fette Säuren 945 f.
- Talk : verwandtes Mineral von Langbans Eisengrube 990.
- Taltalit : Zus. 989.
- Tannenholz (Pinus Abies) : Unters. 738.

- Tantalsäure : sp. G. 207; Const. 209; Best. im Aeschnit 833.
 Tartronsäure : Reduction durch Jodwasserstoff 345.
 Telaescin : Bild. und Spaltung 751.
 Tellur : Darst. aus Tellurerz 257.
 Tenorit : optisches Verh. 979.
 Terephthalsäure : Zers. durch Jodwasserstoff 350; Umwandel. in Hydroterephthalsäure 477; Bild. aus Diäthylbenzol 610; aus Amyltoluol 668.
 Terpinol : Ausd. 53; sp. W. 57; optisches Verh. des amerikanischen und französischen 101; Verh. gegen Uebermangansäure 337; Zers. durch Jodwasserstoff 350; Einw. von unterchloriger Säure 723.
 Terpinolharz 729.
 Terpin : natürliches Vork. 724.
 Teschenit : Anal. verschiedener Teschenite 1028.
 Tetraacetylhydrochloranilsäure 655.
 Tetraacetylzuckers. Aethyl : Bild. 475.
 Tetrabromthionessal 677.
 Tetrachlorbenzol : physikalische Eigenschaften 36.
 Tetrachlorchinon : Darst. und Verh. 650 f.; Const. 659; Einw. von schwefeliger 655.
 Tetrachlorguajacon 686.
 Tetrachlorkreoson 686.
 Tetrachlorhydrochinon : Derivate 652.
 Tetrachlorhydrochinondiäthyläther 652.
 Tetrachlortetraoxychinhydron 655.
 Tetradecylwasserstoff : Bild. aus Anthracen 849.
 Tetradecylhydrür 598.
 Tetraedrit, vgl. Fahlerz.
 Tetrahirolin 511.
 Tetramercurammoniumoxyd : Darst. und Verh. 306.
 Tetramethylbenzol, vgl. Cymol.
 Tetranitrodinaphtyl 713.
 Tetraoxybenzoldisulfosäure, vgl. Hydroenthionchonsäure 657.
 Thallium : Verh. gegen übermangans. Kali 250; Vork. im Crookesit und Gewinnung aus dem Röststaub von Schwefelkiesen 274, 275; Stellung in der Reihe der Metalle 275; Nachweisung in gerichtlichen Fällen 848.
 Thalliumamalgam : Bild. und Verh. 275, 278.
 Thalliumglas, vgl. Glas.
 Thalliumlegirungen, vgl. Legirungen.
 Thallium-Molybdänoxyfluorid 236.
 Thalliumoxydsalze : Verh. 279 f.
 Thalliumsäure : Bild. 282.
 Thalliumtrioxyd : Verh. gegen Kali und Chlor 282.
 Thebain : physiologische Wirkung 525.
 Thee : Bestandtheile der Theebblätter 732.
 Thermometer, vgl. Apparate.
 Thiocessäure : Bild. 392.
 Thiochrons. Kali : Darst. 655; Zers. und Zers. durch Wasser 656.
 Thionessal : Darst. 676; Eigensch. 677.
 Thiophenol : vgl. Phenylmercaptan.
 Thon : Analyse verschiedener feuerfester Thone 920; aus der Gegend von Basel 1030.
 Thonerde : zur Trennung von der Borsäure 836; zur volumetrischen Best. 844; zur Trennung von Eisen und Chrom 849; Einfluss auf die Eigenschaften des Glases 921 f.
 Thonschiefer : von Penna und dem Selgegrund 1023.
 Thonwaaren : Glasur mittelst Wasserglas 920.
 Tiegel, vgl. Apparate.
 Titanchlorphosphor : vgl. Chlortitan-Chlorphosphor.
 Titaneisenerz : Verh. in der Boraxperle 10; von Staffordshire 980; von Santiago 980; von Löbau (Trappeisenerz) 980.
 Titansäure : Krystallisation in der Phosphorsalz- und Boraxperle 7; Verh. gegen Fünffach-Chlorphosphor 205; Trennung von Niobsäure 210; Best. im Aeschnit 833.
 Titansäurehydrat : Unters. verschiedener Formen 203.
 Tolan : Bild. aus Bromtoluol 674; Eigenschaften 676.
 Toluidin : Zers. durch Jodwasserstoff 347; gegen verdünnte Schwefelsäure 508.
 Toluol : Siedep. 66; sp. G. 47; Ausd. 48; Verh. gegen Uebermangansäure 336; Verh. gegen Jodwasserstoff 346; als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607; Synthese aus Benzol und Sumpfgas und verschiedene Derivate 660 f.; Einw. von Brom 663 f.; Bild. aus Campher 701.
 Toluolschweflige Säure : Metamorphosen 678.

- Tolursäure : Bild. im Organismus aus Xylol 814.
 Tolura. Kupfer 815.
 " Zink 815.
 Toluylen (Stilben) : Bild. aus Bittermandelöl und Eigenschaften 672.
 Toluylenäther : Bild. und vermuthete Identität mit Desoxybenzoin 675.
 Toluylenalkohol : Bild. und Identität mit Hydrobenzoin 675.
 Toluylenbromür, vgl. Bromtoluylen.
 Tolyaldehyd : Bild. 692.
 Topinambour : vgl. Helianthus tuberosus.
 Torf : Vork. organischer Säuren im Torfwasser 944; über Destillationsproducte des Torfs 946.
 Tormentillgerbstoff : Darst. und Zus. 488.
 Tormentillroth : Darst. und Zus. 487.
 Tormentillwurzel : Bestandtheile 486.
 Trappeisenerz, vgl. Titaneisen.
 Trauben : Zucker- und Säuregehalt 764; Zucker- und Alkoholgehalt des Mosts und Weins 989.
 Traubens. Lithion-Ammoniak : optische Eigenschaften 108.
 Traubens. Lithion-Natron : optische Eigenschaften 103.
 Traubenzucker : verwandte Substanz in den schwarzen Kirschen 742.
 Traulit : Zus. 989.
 Triäthylmauvanilin 507.
 Triäthylorcin 737.
 Triamidoazobenzol (Triamidodiphenylimid) : Bild. und Eigenschaften 503.
 Triamidoazobenzol-Platinchlorid 505.
 Triamidodiphenylimid, vgl. Triamidoazobenzol.
 Triamidophenol : Bild. aus Pikrinsäure 623.
 Triamylamin : Bild. 502.
 Triamylorcin 737.
 Tribenzoyl-Tetraharbstoff 499.
 Tribenzylamin : Bild. und Verh. 508 f.
 Tribromamylbenzol 611.
 Tribromamyltoluol 667.
 Tribromlauroil 701.
 Tribrommesitylen 705.
 Tribromthionessal 677.
 Trichlorbenzol : physikalische Eigenschaften 36.
 Trichlorchinon : Darst. 650; Metamorphosen 658; Einw. von schwefl. Kali 658.
 Trichlordracylsäure : Bild. aus Trichlortoluol 413.
 Trichlordracyls. Baryt 413.
 Trichlorhydrin : Verh. gegen Ammoniak 501.
 Trichlorhydrochinon : Darst. 650; Verh. 654.
 Trichlorhydrochinonblei 654.
 Trichlorhydrochinonsulfosäure : Bild. 658.
 Trichlorhydrochinonsulfos. Kali 658.
 Trichlorphenol : Eigenschaften 613; Umwandl. in Dichlorchinon 614.
 Trichlorphenoläthyl 614.
 Trichlorphenolammonium 614.
 Trichlorphenolbaryum 614.
 Trichlorphenolblei 614.
 Trichlorphenolkalium 614.
 Trichlorphenolmagnesium 614.
 Trichlorphenolsilber 614.
 Trichlorphenomalsäure : zur Darst. 645.
 Trichlortoluol : Umwandl. in Trichlordracylsäure 412; Darst. 660.
 Triglycolamids. Aethyl : Bild. 428.
 Trimethylamin : Vork. im Wein 491.
 Trimethylbenzol, vgl. Pseudocumol.
 Trimethylcarbinol, vgl. Pseudobutylalkohol.
 Trimethylcarbinyljodür, vgl. Jodpseudobutyl.
 Trimethylformen, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$: Bild., Eigenschaften und Einw. von Chlor 576 f.
 Trimethylnarcotin 521.
 Trimethylorcin 737.
 Trimethyloxyäthylammonium, vgl. Neurin.
 Trimethylphenylammoniumoxyd : Bild. 502.
 Trimethylsulfinjodid : Bild. 541.
 Trinitrocellulose : Eigenschaften 918; vgl. Schießbaumwolle.
 Trinitrocymol 701.
 Trinitromethyltoluol 695.
 Trinitrophenol, vgl. Pikrinsäure.
 Trinitropseudocumol 701.
 Trinitroxylol 693, 695.
 Trinkwasser, vgl. Wasser, natürlich vorkommendes und Analyse.
 Triönanthyl-Tetraharbstoff 498.
 Triphenylmauvanilin 507.
 Trivalerylen 585.
 Trixylylamin : Bild. 515.
 Trockenapparat, vgl. Apparate.
 Turgit (Hydrohämattit) : von Salisbury, Anal. 981.
 Turnbull's-Blau : Bild. 872.
 Turnerit : über die Identität mit Monazit 1001.

- Tyrosin : Darst. und Derivate 496; Bild. und Darst. mittelst Pankreassaft 794.
- Ueberjodsäure : Zus. und Schmelzp. 163, 166; zur Darst. 163.
- Ueberjods. Ammoniak 168.
- „ Baryt 168.
 - „ Kali : Zus. 163, 167.
 - „ Kobaltoxydul 165.
 - „ Kupferoxyd 164.
 - „ Natron : Zus. 163, 167.
 - „ Quecksilberoxyd 165.
 - „ Quecksilberoxydul 164.
 - „ Salze : Const. 168 f.
 - „ Silber : Zus. 163, 165, 166.
- Uebermangansäure : Einw. auf Oxalsäure 24; als Oxydationsmittel organischer Verbb. 834.
- Uebermangans. Kali : Verh. gegen Wasserstoffhyperoxyd 248; gegen Quecksilber und andere Metalle 250.
- Uebermangans. Natron : Darst. für technische Zwecke 911.
- Ulmrin : Zers. durch Jodwasserstoff 351.
- Ultramarin : Geschichtliches 966.
- Unterchlorige Säure : Best. 834.
- Unterchlorigs. Kalk, vgl. Chlorkalk.
- „ Salze : Verh. im Licht 158.
- Unterchlorigs. Silber : Bild. 312.
- Untersalpetersäure : Dampfd. und Erstarrungspunkt 177 f.
- Unterschwefels. Baryt : optisch-krystallographische Unters. 102.
- Unterschweflige Säure : Erk. mittelst Ruthensesquichlorid u. s. w. 836.
- Unterschweflgs. Natron : Verh. zu Quecksilberoxydsalzen 304.
- Uranoxydsalze : Verh. gegen kohlenst. Ammoniak 247.
- Valeriansäure : Verh. gegen unterchlorige Säure 405; Eigenschaften der aus Cyanbutyl gewonnenen 580.
- Valeriansäure-Cumarin (Valeryl-Diptyl) : Bild. 437; Const. 439.
- Valeriansäure-Cumarsäure (Valeryl-Salicyl) 439.
- Valerolactinsäure (Oxyvaleriansäure) : Darst. 405.
- Valerolactins. Baryt 405.
- „ Kupfer 405.
 - „ Silber 405.
- Valeronitril (Cyanbutyl) : Eigenschaften der daraus entstehenden Valeriansäure 580.
- Valeryl-Diptyl, vgl. Valeriansäure-Cumarin.
- Valerylen : Derivate 583; polymere Formen 585.
- Valerylendibromhydrat : Siedep. und Einw. von essigs. Silber 584.
- Valerylendichlorhydrat : Darst. und Eigenschaften 583 f.
- Valerylenhydrat : Bild. und Eigenschaften 584.
- Valerylenmonobromhydrat : Siedep. 584.
- Valerylenmonochlorhydrat : Darst. und Eigensch. 583.
- Valerylenmonoiodhydrat : Darst. und Eigensch. 584.
- Valerylenrosanilin 505.
- Valeryl-Salicyl, vgl. Valeriansäure-Cumarsäure.
- Validin 511.
- Vanadin : Unters. von Roscoe 238; Formeln der Verbindungen 239; Atomgew. 245.
- Vanadindinitrid, VN_2 245.
- Vanadindioxyd (Vanadyl), V_2O_3 : Darst. 240.
- Vanadinmononitrid, VN 245.
- Vanadinsäure : Darst. 239.
- Vanadins. Salze : Zus. 243.
- Vanadintetroxyd, V_2O_4 242.
- Vanadintrioxyd, V_2O_3 : Eigensch. 241.
- Vanadyl, vgl. Vanadindioxyd.
- Vanadyldichlorid, VCl_2 244.
- Vanadylmonochlorid, VCl 244.
- Vanadyltrichlorid, VCl_3 243.
- Verbindungen : Brodie's neue chemische Theorie 29; relatives Vol. bei mittlerer Temperatur 37; relative Wärmecapacitäten bei mittlerer Temperatur 55; Zusammenstellung der Formeln unorganischer Verbb. 124; über mechanische Structur chemischer Verbb. 333; über Condensationsproducte und Polymerieen 333; Oxydation organischer Verbb. durch Uebermangansäure 334, 337; durch Chromsäure 338; Reduction organischer Verbb. durch Jodwasserstoff 342; Berthelot's Theorie der aromatischen Verbb. 590.
- Verdauung : Einwirkung von Pankreassaft auf Eiweiß und Blutfibrin 794.
- Vergoldung : von Metallen durch Amalgamation 898.
- Verpatisierung : von Kupfer, Messing und Neusilber 897.

- Versilberung** : Glanzsilberbad 899; von Metallen durch Amalgamation 898; Vorschrift zur Darstellung von Silberspiegeln 926.
- Vert de Saint Rambert**, vgl. Anilingrün.
- Verwandschaft (Affinität)** : über die Temperaturgrenzen der Affinität der Verbb. erster Ordnung 23; Betrag chemischer Umsetzungen bei der Einw. von Uebermangansäure auf Oxalsäure und von Wasserstoffhyperoxyd auf Jodwasserstoff 23 f.; Theorie der Gleichgewichtszustände zwischen reciproken Reactionen u. s. w. 26.
- Violet de Paris**, vgl. Anilinviolett.
- Viridinsäure** : Bild. und Darst. 480.
- Vitellin** : Zers. durch Kali 773; als Bestandtheil des Eidotters 775.
- Vivianit** : zur Bild. 1001.
- Voltaït** : von Kremnitz, Anal. 1004.
- Vulkanöl**, vgl. Petroleum.
- Wachholderölharz** 729.
- Wachs** : Figuren beim Erstarren 63; eigenthümliches Wachs der Cochenille 765.
- Wärme** : spec. Wärme von Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. 56 f.; der Schwefelsäurehydrate 58; von Gasen 58 f.; Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten 69; Einfluss der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen 78 f.
- Wärmeregulator**, vgl. Apparate.
- Walaït** 1009.
- Wasser** : Dichtigkeitsmaximum und Ausdehnung 45 f.; Ausdehnung 52; Diathermansie des Wasserdampfs 19; über Darst. von chemisch reinem Wasser 124; Best. in Kieselfluorverbindungen 834; Einw. auf Silicate 1011.
- Wasser**, natürlich vorkommendes : Härtebestimmung des Wassers 826; zur Best. stickstoffhaltiger organischer Substanzen im Wasser 827; von salpetriger und Salpetersäure im Wasser 830; Abscheidung stickstoffhaltiger organischer Materie aus hartem Wasser 943; über Trinkbarmachung des Meerwassers 943 f.; Meerwasser : von der Küste von Spalato, Anal. 1032; Flußwasser (Teichwasser) : Anal. des Wassers der Cetinje 1033; des Wassers des Severn 1034; des Pregels und Oberteichs bei Königsberg 1034; Mineralwasser, deutsche : Baden (bei Wien) Ursprungsquelle 1037; Ebriach (Kärnthen) 1039; Fachingen (Nassau) 1034; Gleichenberg (Steiermark) Emmaquelle 1038; Liebenzell (Württemberg) 1035; Mödling (bei Wien) 1037; Neumarkt (Bayern) 1036; Niederselters (Nassau) 1034; Sauerbrunn (bei Wiener-Neustadt) 1038; Teinach (Württemberg) 1035; Wildbad (Württemberg) 1035; siebenbürgische : Sztojka 1039; dalmatische : Spalato, Cattani und S. Francesco-Quelle 1040; französische : Luxeuil, verschiedene Quellen 1040; englische : Harrogate, Montpellier saline Chalybeate spring 1041; russische : Druskeniki, verschiedene Quellen 1042; Michailow (Kaukasus), Unters. der Gase 1043; Stolypin, Eisenwasser 1042; mexicanische : Marias-Inseln, verschiedene Quellen 1044; Monterey, Schwefelquelle 1044.
- Wassergas**, vgl. Wasserstoff.
- Wasserglas** : über die Anw. zum Conserviren von Mauerwerk u. s. w. 919; zur Glasur von Thonwaaren 920.
- Wasserstoff** : Molecularvolum 38; Temperatur der Flamme 39 f.; Refractionsäquivalent 100; Zinkgehalt des mittelst Salzsäure und Zink entwickelten 847; Darst. von unreinem Wasserstoff (sog. Wassergas) 900.
- Wasserstoffhyperoxyd** : Einw. auf Jodwasserstoff 25; Bild. 132 f.; Einw. auf übermangans. Kali 248.
- Wasserstoffkohlenssesquisulfid** : Bild. 158.
- Wein** : Gehalt an Trimethylamin 491; Best. der zusammengesetzten Aether 875; Erk. eines Gehalts von Alaun und von Farbstoffen 876; Unters. von Wein aus verschiedenen Früchten 938 f.; über das Gypsen des Weins 942.
- Weingeist**, vgl. Alkohol.
- Weinöl**, vgl. Polyäthylen.
- Weinsäure** : Electrolyse 885; zur Gewinnung aus Traubenmark 462; Verh. gegen Chlorbenzoyl, Chlorsuccinyl und Chloracetyl 464 f.; Untersch. von Citronsäure 467; Zerfallen mit Wasser bei 180° 468.
- Weins. Ammoniak**, saures : Krystallf. 463.

- Weins. Cäsiumoxyd, saures : Krystallf. 463.
 Weins. Lithion-Ammoniak : optische Eigenschaften 103.
 Weins. Lithion-Kali : optische Eigenschaften 103.
 Weins. Natron, zweifach : optisch-kryst. Unters. 102.
 Weins. Rubidiumoxyd, saures : Krystallf. 463.
 Weins. Strontian, zweifach u. vierfach : optische Eigenschaften 103.
 Weins. Thalliumoxydul 281; saures : Krystallf. 463.
 Werthigkeit (Atomicität) : Betrachtungen über Atomicität 27 f.
 Wichtyn : verwandtes Mineral aus Neu-Schottland 983.
 Wittingit : Zus. 989.
 Wolfram (Metall) : Darst. 217; Atomgew. 224.
 Wolframsäure : Verh. gegen schmelzende Phosphorsäure 145; zur Darst. 215 f.; krystallisirte wasserfreie 216; analyt. Verh. 217.
 Wolframs. Baryt : verschiedene Salze 218.
 Wolframs. Bleioxyd 220.
 Wolframs. Cadmiumoxyd 219.
 Wolframs. Eisenoxydul : Darst. des krystallisirten 224.
 Wolframs. Eisenoxydul - Manganoxydul 219.
 Wolframs. Kali : verschiedene Salze 218, 221; Zers. durch Electrolyse 224.
 Wolframs. Kupferoxydul 220.
 Wolframs. Magnesia 222.
 Wolframs. Magnesia-Kali 222.
 Wolframs. Natron : verschiedene Salze 215, 222.
 Wolframs. Silber 220.
 Wolframs. Wolframoxyd-Kali : Bild. 224.
 Wolframs. Wolframoxyd-Natron 223.
 Wolframs. Zinkoxyd 219.
 Wolframstahl, vgl. Stahl.
 Wolle : Zus. der Schafwolle 818; Unters. von Baumwolle 953; Anw. von kohlena. Ammoniak zum Waschen der Wolle 954; Erk. in Seidestoffen 954.
 Woodwardit : von Cornwall, Anal. 1004.
 Xanthin : Best. 879 f.
 Xanthokobaltsalze (salpetrig. Roseokobaltsalze) : Bild. und Verh. 296.
 Xylendiamin (Diamidoxytol) 693, 694.
 Xylendiamin-Chlorzinn 695.
 Xylinsäure 740.
 Xylol : sp. G. und Ausdehnung 48; Siedep. 66; Verh. gegen Uebermangansäure 336; Verh. gegen Jodwasserstoff 346; als Bestandtheil der Kohlenwasserstoffe des Menhadenöls 607; Chlorderivate 692; Nitroderivate 693; Verschiedenheit vom Methyltoluol 693; Bild. aus Campher 701; vgl. Isoxytol.
 Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) : Verh. gegen unterchlorige Säure u. a. w. 417.
 Zink : Darst. von kohlefreiem, bleihaltigem 185; Verh. gegen Kochsalzlösung 257; Verh. des mittelst Zink und Salzsäure entwickelten Wasserstoffs bei der Marsh'schen Probe 847; Schwarzfärben von Zink 899.
 Zinkäthyl : Darst. 541; Verh. gegen Schwefelsäurechlorid 542; Verh. gegen Phosphorsäureanhydrid 555; Einw. auf Monobromäthylen 581; Einw. auf Phtalsäurechlorid und Succinylchlorid 644; Einw. auf Chlorobenzol 666.
 Zinkmethyl : Nichtgiftigkeit 538; Einw. auf Chlorpropionyl 580.
 Zink-Molybdänoxydfluorid 236.
 Zinkoxyd : Verh. gegen Kochsalzlösung 257; zur Best. und Trennung von Phosphorsäure 847.
 Zinn : Refractionsäquivalent 100; Fabrication von Zinnpräparaten 911.
 Zinnober : Bild. 305.
 Zinnoxid (Zinnsäure) : Verh. der a- und b-Zinnsäure 267; Best. 270; intermediäre Hydrate 270.
 Zinnoxidul : zur Untersch. von Zinnoxid 729.
 Zinnsäure, vgl. Zinnoxid.
 Zinns. Natron : Zus. des krystallisirten 271.
 Zostera marina (Seegras) : Verwendung zur Papierfabrikation 953.
 Zucker : aus Kaffeegerbsäure 480; über Fehlerquellen in der optischen Zuckerbestimmung und Anal. von Rohsuckern und Syrupen 872; zur Best. des Zuckers durch Gährung 873; Best. in Liqueuren 874; Ursache der Abnahme in den Runkelrüben 929; über Ermittlung von krystallisirbarem Zucker in Rüben und Melasse 932;

über die Ursache des Nichtkrystallisirens des Rohrzuckers 944; über Verarbeitung u. s. w. von Rübensaft 984; über die Zuckergewinnung aus Melasse durch Dialyse 986; Unters. von Rüben-, Colonialsucker und Syrupen 987.
Zuckers. Aethyl : Verh. gegen Chloracetyl 475.

Zündhölzer : Anfertigung von Phosphor- und Antiphosphorzündhölzchen 912.

Zündmasse : für Antiphosphorzündhölzchen 912; explosives Gemenge aus Leim, salpeters. Salzen und Schwefel 912.

Zwetschen : Bestandtheile des Marks vor und nach der Gährung 939.



Berichtigungen.

Seite 124	Zeile 16	von unten	lies J. P. Cooke statt J. S. Cooke.
" 187	" 1	" oben	" E. T. Chapman statt E. F. Chapman.
" 225	" 16	" "	" Fünffach - Fluorantimon statt Fünffach - Fluor- natrium.
" 274	" 9	" unten	" Ann. Ch. Pharm. CXLV statt Ann. Ch. Pharm. CXLIV.
" 302	" 9	" oben	geht das Citat (1) auf Weith.
" 396	" 13	" "	" $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_2$ statt $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}_2$.
" 411	" 5	" unten	" $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_9$ statt $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9$.
" 416	" 7	" oben	" $1\frac{1}{2}$ Th. statt $1\frac{1}{3}$.
" 507	" 2	" unten	" $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2$ statt $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$.
" 571	" 4	" oben	" $6\text{H}_5\text{-GClJ-6H}_5$ statt $6\text{H}_5\text{-GClJ-CH}_3$.
" 625	" 15	" "	" $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{ClO}$ statt $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{ClO}$.
" 634	" 21	" "	" $3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{SO}_2$ statt $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{SO}_2$.
" 645	" 14	" "	" $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_2$ statt $2\text{C}_6\text{H}_5$ $+ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_2$.
" 688	" 4	" "	" $6\text{H}_5\text{J} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ statt $\text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$.
" 717	" 16	in der Gleichung	lies $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix} \right\} \text{HgO}$ statt $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_{10}\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{HgO}$.
" 853	" 6	von unten	lies $6\text{MoCy}_2\text{S}_2$ statt $6\text{MoCy}_2\text{S}_4$.
" 905	" 5	" "	" III. $\text{CaCO}_3 + \text{C}$ statt $\text{CaCO}_3 + 2\text{C}$.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Regnault-Strecker's

Kurzes Lehrbuch der Chemie.

In zwei Theilen. **Erster Band : Anorganische Chemie.**

Achte verbesserte Auflage.

Mit in den Text eingedruckten Holstichen und einer farbigen Spectral-
tafel. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr.

**Zweiter Band : Organische Chemie. Fünfte verbesserte
Auflage.**

Mit in den Text eingedruckten Holstichen. 8. Fein Velinpapier.
geh. Preis 2 Thlr.

Lehrbuch der Chemie

für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehr-
anstalten und für das Selbststudium

bearbeitet von

Dr. E. F. v. Gorup-Besanez.

Mit in den Text eingedruckten Holstichen. Dritte, mit besonderer
Berücksichtigung der neueren Theorien vollständig umgearbeitete und
verbesserte Auflage. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Erschienen sind
bis jetzt erste bis dritte Lieferung. Preis à Lieferung 1 Thlr.

Bei **August Hirschwald** in Berlin erschien soeben :
(durch alle Buchhandlungen zu beziehen)

Handbuch

der

gerichtlichen Chemie.

Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet

VON

Dr. F. L. Sonnenschein.

85 Bogen. gr. 8. Mit 6 Tafeln. Preis : 4 Thlr.

In Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg sind soeben erschienen :

C. W. Blomstrand, Professor an der Universität zu Lund, **Die Chemie der Jetztzeit** vom Standpunkte der electrochemischen Auffassung aus Berzelius' Lehre entwickelt. Erste Hälfte. gr. 8. broch. 1 Thlr. 6 Sgr.

Die zweite Hälfte in gleichem Umfang erscheint in einigen Wochen.

Supplementband zu L. Gmelin's Handbuch der Chemie, bearbeitet und herausgegeben von Dr. Aug. Husemann und Dr. Karl Kraut. Zweite Abtheilung. Organische Verbindungen mit 8, 10 und 12 Atomen Kohlenstoff. gr. 8. broch. 3 Thlr.

Mit dieser zweiten Abtheilung ist der Supplementband, welcher die Ergebnisse der chemischen Forschung in den letzten zehn Jahren nach dem Gmelin'schen System geordnet enthält, abgeschlossen.

Dr. Adolph Mayer, Privatdocent der Agriculturchemie an der Universität Heidelberg. **Untersuchungen** über die alkoholische Gärung und den Stoffwechsel der Hefepflanze, mit Berücksichtigung des neuesten Liebig'schen Einwurfs gegen die Pasteur'schen Anschauungen. Für Chemiker, Pflanzenphysiologen und Weinproduzenten. Mit 1 Holzschnitt und 7 lithographirten Tafeln. broch. 1 Thlr.

Soeben erscheint bei uns die dritte Lieferung des Werkes :

Die Farbstoffe

mit besonderer Berücksichtigung

ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei

von

M. P. Schützenberger,

Dr. phil., Professor der Chemie an der Gewerbe-Schule zu Mülhausen und Vortrager des chemischen Laboratoriums am Collège de France.

Autorisirte deutsche Uebersetzung.

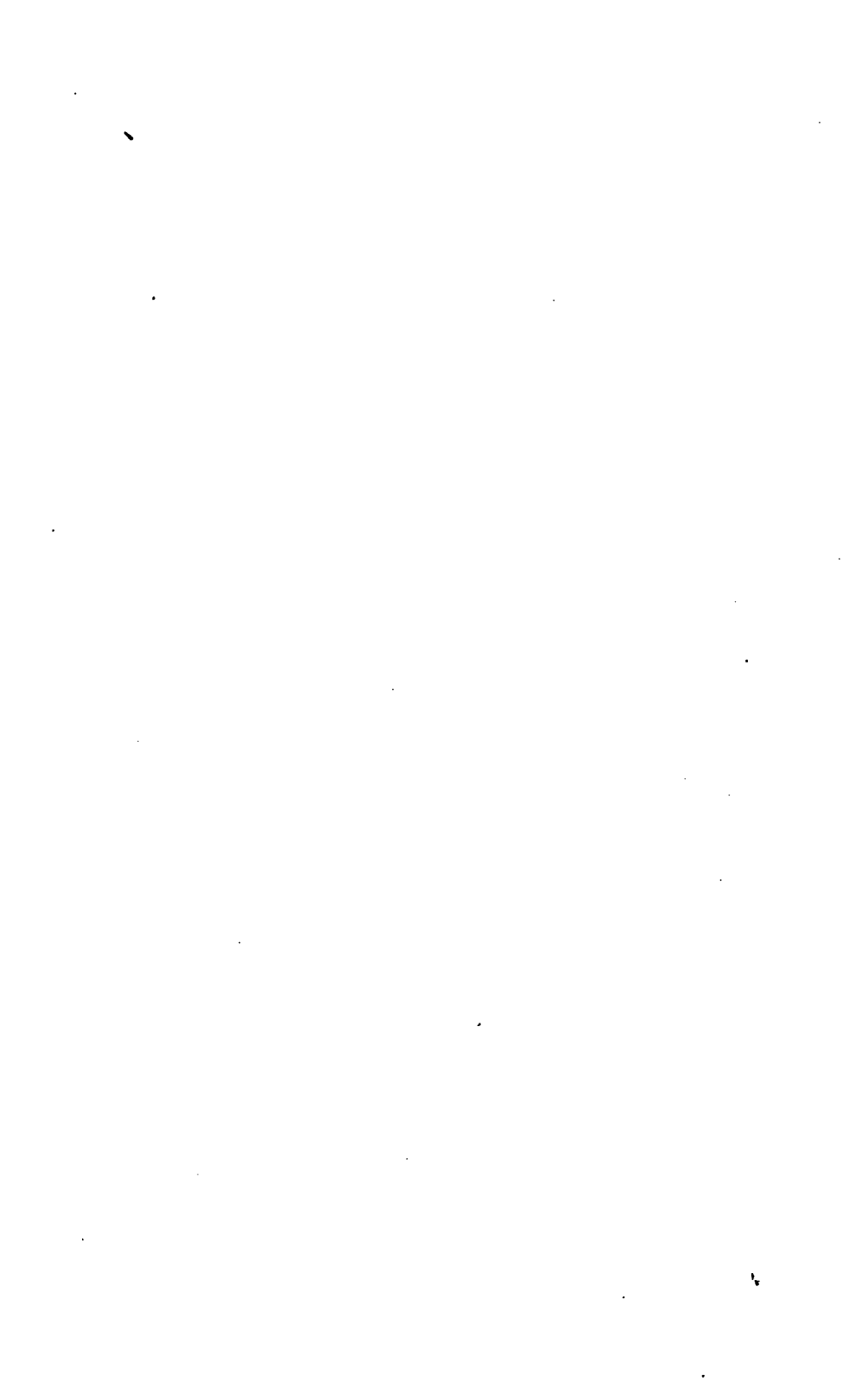
Zwei Bände mit 37 Holzschnitten, einer Kupfer-Tafel und 18 Muster-Tafeln.

In 8 Lieferungen zum Preise von 20 Sgr.

Ein ausführlicher Prospect ist durch jede Buchhandlung zu erhalten. Die erste Lieferung kann von jeder soliden Buchhandlung auf Verlangen zur Ansicht vorgelegt werden.

Berlin.

Louis Gerschel Verlagsbuchhandlung.



Für Färber, Drucker u. s. w.

Verlag von Theobald Grieben in Berlin.

Musterzeitung für Färberei, Druckerei, Bleicherei, Appretur, Darstellung verwandter technischer und chemischer Erzeugnisse. Red. Dr. M. Reimann. Jährlich 24 Lieferungen 4^o. mit 72 gefärbten Stoffproben, lith. Tafeln, Holzschnitten u. s. w. Halbjährlich bei allen Buchhandlungen und Postämtern 2 Thlr. (Erscheint seit 1850.)

Beckers, A., Chemiker und Färber, Anilin-Färberei. Das Gesammte der Färberei und Druckerei mit Anilin-Farbstoffen auf Wolle, Baumwolle und Seide. 3. verm. Auflage. Mit 88 gefärbten Stoffproben auf 11 Cartons. 4 Thlr. 15 Sgr. Auch in 9 Lieferungen à 15 Sgr.

Kubert, F. A., Chemiker, analytische Tabelle mit den natürlichen Farben der Niederschläge. In Farbendruck ausgeführt, mit Text. 2. Auflage. Gebunden. 20 Sgr.

v. Kurrer, W. H., Dr., und R. Engels, Färber, Färberei und Druckerei. Neueste Entdeckungen und Erfindungen. 3. verm. Auflage. 30 Bogen gr. 8^o. 1 Thlr. 24 Sgr. — Nachträge für die Besitzer der 1. und 2. Auflage. 22 $\frac{1}{2}$ Sgr.

Peisvert, E., Chemiker, Tabellen für Techniker, insbesondere für Färber und Drucker. Gebunden. 20 Sgr.

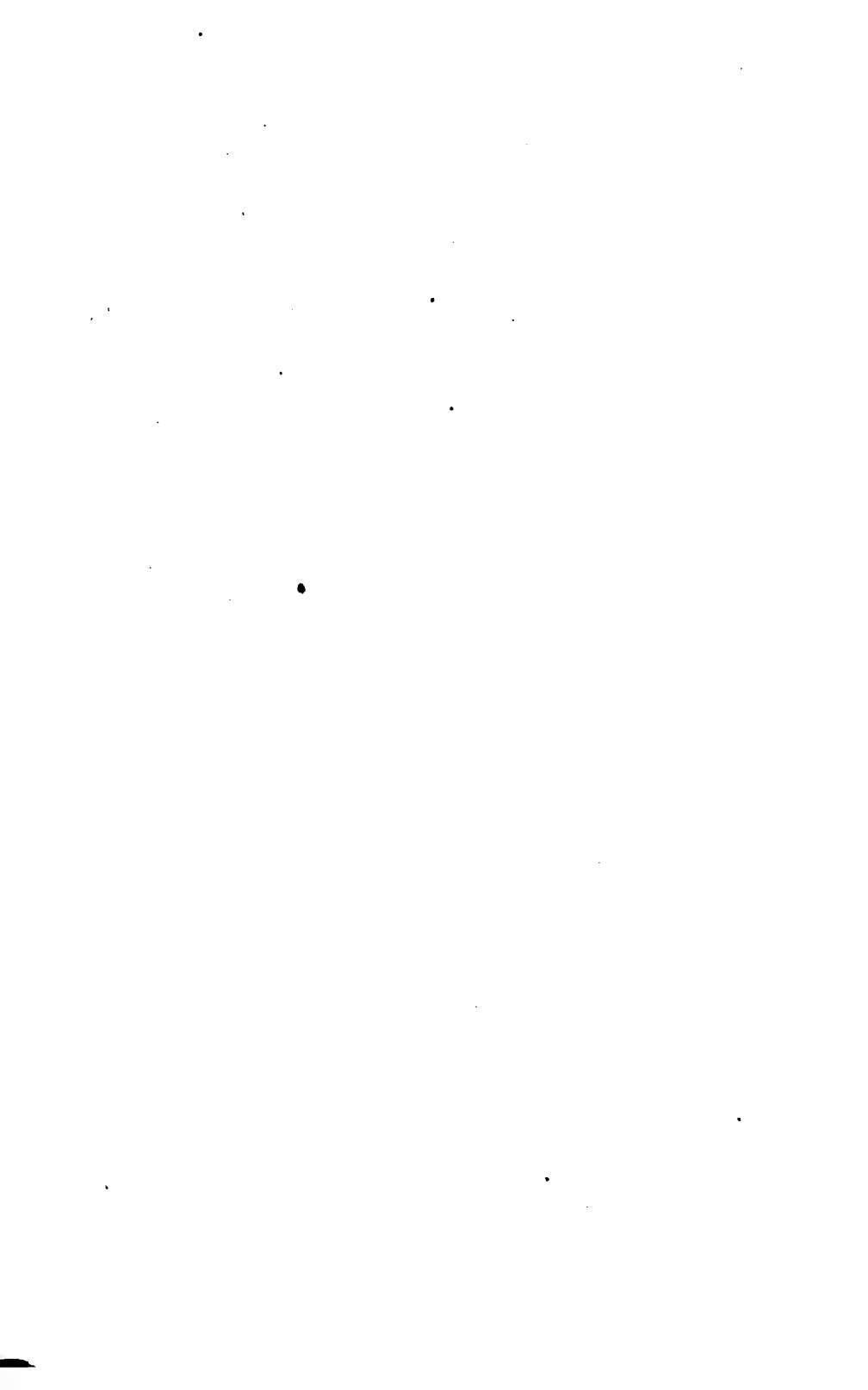
Person, Director, Vorträge über Färberei und Druckerei, gehalten im kaiserl. Conservatorium der Künste und Gewerbe zu Paris. 12 Sgr.

Richter, E., Färber, und W. Braun, Chemiker, Die Wollengarn-Färberei in ihrem ganzen Umfange. 2 Bände mit vollständiger Musterkarte von 320 gefärbten Stoffproben auf 40 Cartons. 10 Thlr. Auch in 10 Lieferungen à 1 Thlr.

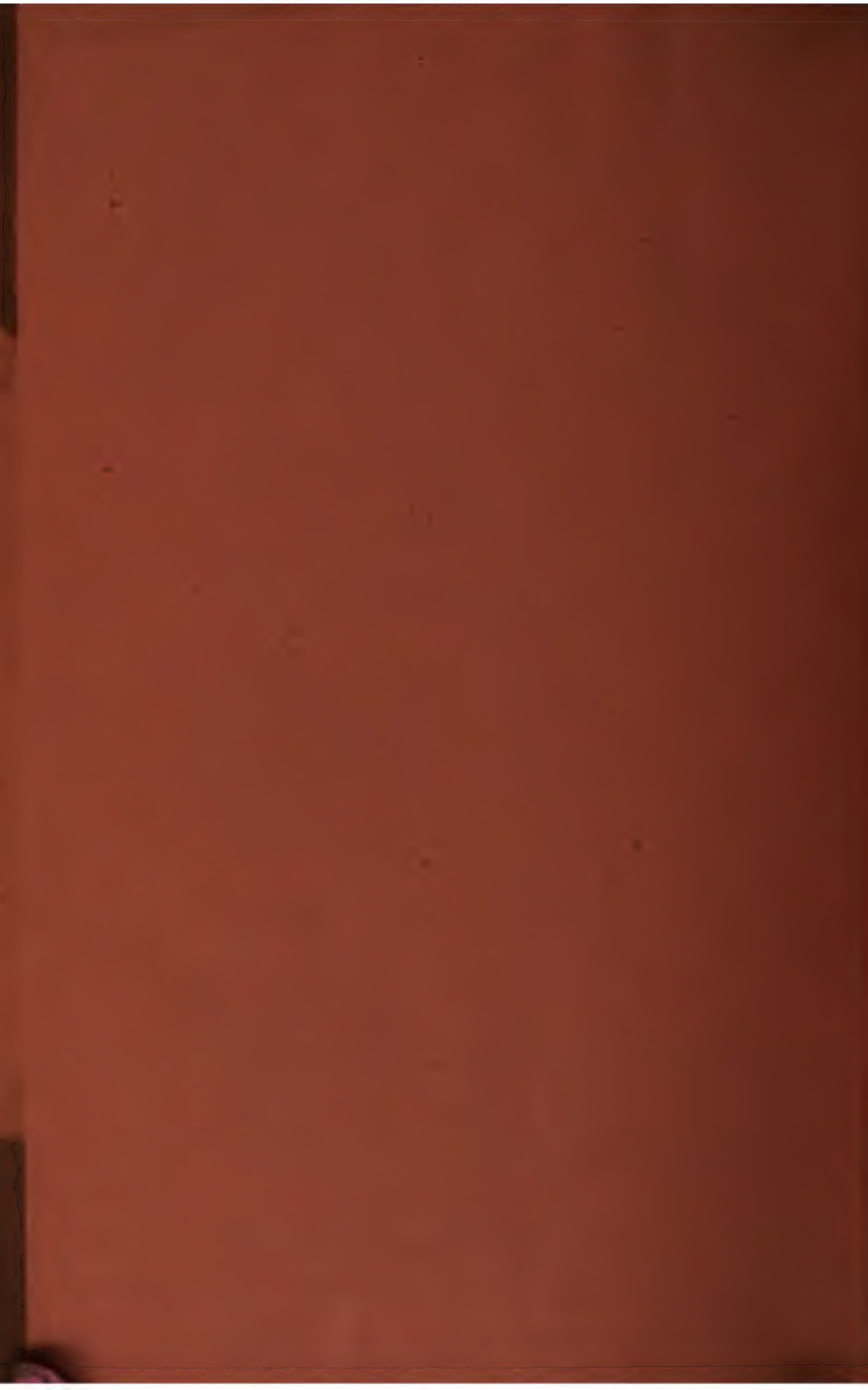
Schrader, H., Kunstfärber, Der Färber nach den Anforderungen der Gegenwart. Ein neues und vollständiges Lehrbuch der Wollen-, Baumwollen-, Seiden- und Leinen-Färberei, nebst rationeller Farbwarenkunde. 4 Theile 2 Thlr. Einzelne Theile 22 $\frac{1}{2}$ Sgr.

Spirk, A., Dr., praktischer Colorist und Fabrikdirector, Praktisches Handbuch der gesammten Färberei und Druckerei. 1 Thlr. 15 Sgr.









WIDENER LIBRARY



HX 66DL A



